



TESIS-RE142541

**PENGARUH PH, RASIO MOLAR, JENIS
PRESIPITAN, DAN ION PENGANGGU DALAM
RECOVERY AMONIUM DAN FOSFAT PADA
LIMBAH CAIR PT PETROKIMIA GRESIK DENGAN
METODE PRESIPITASI STRUVITE**

**NURANI IKHLAS
3315201002**

**DOSEN PEMBIMBING
IDAA Warmadewanthi, ST., MT., Ph.D**

**PROGRAM MAGISTER
JURUSAN TEKNIK LINGKUNGAN
FAKULTAS TEKNIK SIPIL DAN PERENCANAAN
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**



THESIS-RE142541

**EFFECT OF PH, MOLAR RATIO, PRECIPITANT
TYPES, AND IMPURITIES IONS IN RECOVERY OF
AMMONIUM AND PHOSPHATE FOR PT
PETROKIMIA GRESIK WASTEWATER USING
STRUVITE PRECIPITATION METHOD**

**NURANI IKHLAS
3315201002**

**SUPERVISOR
IDAA Warmadewanthi, ST., MT., Ph.D**

**MASTER PROGRAM
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
FACULTY OF CIVIL ENGINEERING AND PLANNING
SEPULUH NOVEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2017**

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar

Magister Teknik (M.T.)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

oleh :

Nurani Ikhlas

NRP. 3315 201 002

Tanggal Ujian : 5 Januari 2017

Periode Wisuda : Maret 2017

Disetujui Oleh :



1. IDAA Warmadewanthi, S.T, M.T, Ph.D

(Pembimbing)

NIP : 19750212 199903 2 001



2. Prof. Dr. Yulinah Trihadiningrum, M.App.Sc

(Penguji)

NIP : 19530706 198403 2 004



3. Dr. Ir. Ellina Sitepu Pandebesie, M.T

(Penguji)

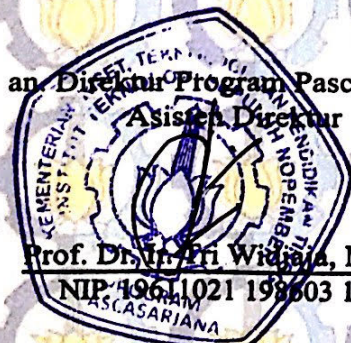
NIP : 19560204 199203 2 001



4. Dr. Ir. Agus Slamet, M.Sc

(Penguji)

NIP : 19590811 198700 1 001



Prof. Dr. Ir. Pri Widjaja, M.Eng.

NIP. 19611021 198303 1 001

Direktur Program Pascasarjana,

Prof. Ir. Djauhar Manfaat, MSc., PhD

NIP. 19601202 198701 1 001

PENGARUH PH, RASIO MOLAR, JENIS PRESIPITAN, DAN ION PENGANGGU DALAM RECOVERY AMONIUM DAN FOSFAT PADA LIMBAH CAIR PT PETROKIMIA GRESIK DENGAN METODE PRESIPITASI STRUVITE

Nama Mahasiswa : Nurani Ikhlas
NRP : 3315201002
Jurusan : Teknik Lingkungan
Pembimbing : IDAA Warmadewanthi, ST., MT., Ph.D

ABSTRAK

Limbah cair dari unit produksi PT Petrokimia Gresik memiliki kandungan fosfat dan amonium tinggi. Sistem pengolahan air limbah PT Petrokimia Gresik masih belum mampu mereduksi kandungan fosfat dan amonium untuk memenuhi baku mutu yang telah ditetapkan. Presipitasi kimiawi dijadikan sebagai alternatif penurunan fosfat dan amonium sekaligus untuk *recovery* menjadi presipitat *struvite*. Penelitian ini menentukan pH dan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ optimum, pengaruh kalsium dan silika, serta pengaruh presipitan MgO dan $MgCl_2$ dalam metode presipitasi *struvite*.

Penelitian ini dilakukan dalam skala laboratorium menggunakan metode *jartest* dengan sistem *batch*. Sampel limbah cair berasal dari campuran dari Unit Produksi III dan inlet IPAL PT Petrokimia Gresik. Variabel yang digunakan dalam penelitian ini adalah pH dengan nilai 8, 9, dan 10. Rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ menggunakan presipitan MgO dan $MgCl_2$ dengan 3 variasi yaitu 1:1:1, 2:1:1, dan 3:1:1. Silika dan kalsium sebagai ion pengganggu dengan perbandingan rasio molar $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ dan $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ masing-masing 1:0,1, 1:0,2, dan 1:0,3. Penentuan variasi masing-masing variabel menggunakan permodelan Visual MINTEQ v3.0.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa aplikasi metode presipitasi *struvite* optimum pada pH 9, rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:1:1 dengan sumber presipitan $MgCl_2$ maupun dengan MgO. Silika dan kalsium memiliki pengaruh negatif dalam *recovery* fosfat dan amonium sekaligus terhadap pembentukan *struvite*. Kemampuan presipitan $MgCl_2$ lebih efektif daripada MgO dalam *recovery* fosfat dan amonium. Kemampuan presipitan $MgCl_2$ dalam *recovery* fosfat 3,8% lebih besar daripada presipitan MgO.

Kata kunci : amonium, fosfat, presipitasi, dan *struvite*

EFFECT OF PH, MOLAR RATIO, PRECIPITANT TYPES, AND IMPURITIES IONS IN RECOVERY OF AMMONIUM AND PHOSPHATE FOR PT PETROKIMIA GRESIK WASTEWATER USING STRUVITE PRECIPITATION METHOD

Student Name : Nurani Ikhlas
NRP : 3315201002
Department : Environmental Engineering
Supervisor : IDAA Warmadewanthi, ST., MT., Ph.D

ABSTRACT

PT Petrokimia Gresik wastewater has a high concentrations of phosphate and ammonium. PT Petrokimia Gresik wastewater treatment is not optimum to reduce phosphate and ammonium. Precipitation chemical used as an alternative for phosphate and ammonium reduction and be precipitates struvite recovery. This research determines of pH and molar ratio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ optimum, effect of calcium and silica, effect of precipitant from MgO and $MgCl_2$ using struvite precipitation method.

This research was conducted in laboratory scale using jar test method with batch reactor. Wastewater sample consist of mixture from Production Unit III and inlet wastewater treatment plant in PT Petrokimia Gresik. Variables used in this research is value pH of 8, 9, and 10. Molar ratio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ using MgO and $MgCl_2$ precipitant with 3 variations are 1: 1: 1, 2: 1: 1 and 3: 1: 1. Silica and calcium ions with molar ratio $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ and $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ respectively 1:0.1, 1:0.2 and 1:0.3. Determination of each variable variation using Visual MINTEQ v3.0 modelling program.

Results show that struvite precipitation method was optimum at pH 9, molar ratio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ optimum is 3: 1: 1 with magnesium sources $MgCl_2$ and MgO. Silica and calcium have a negative effect on phosphate and ammonium recovery and struvite formation. Precipitant $MgCl_2$ more effective than MgO in phosphate and ammonium recovery. Ability of $MgCl_2$ precipitant for phosphate recovery 3.8% greater than MgO precipitant.

Keywords : ammonium, phosphate, precipitation, struvite

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT dan junjungan-Nya Nabi Muhammad SAW Penulis ucapkan atas rahmat-Nya Penulis dapat menyelesaikan laporan thesis ini. Thesis ini diajukan untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar Magister Teknik pada program studi Pascasarjana Jurusan Teknik Lingkungan FTSP-ITS Surabaya.

Penulis ucapkan terima kasih kepada:

1. Ibu IDAA Warmadewanthi, ST., MT., Ph.D selaku dosen pembimbing thesis yang sangat baik membimbing hingga selesai laporan thesis ini.
2. Ibu Prof. Dr. Yulinah Trihadiningrum, M.App.Sc, Dr. Ir. Ellina S. Pandebesie, MT, Bapak Dr.Ir. Agus Slamet, M.Sc, selaku dosen penguji.
3. Pihak PT Petrokimia Gresik atas bantuan dan fasilitas yang diberikan dalam penyelesaian thesis ini.
4. Seluruh laboran di Jurusan Teknik Lingkungan yang telah membantu selama pengerjaan thesis ini.
5. Bapak, Ibu, dan Saudara-saudara tercinta yang senantiasa memberikan doa dan dukungan demi kelancaran thesis ini.
6. Teman-teman pascasarjana Rekayasa Lingkungan dan MTSL yang senantiasa memberikan support, doa serta menemani selama pengerjaan thesis. Saya ucapkan terima kasih.
7. Teman-teman serta saudara-saudara lainnya yang telah membantu dalam pengerjaan di laboratorium, lapangan, dan pengerjaan laporan thesis. Saya ucapkan terima kasih.

Penulis menyadari bahwa laporan thesis ini masih banyak kekurangan, sehingga membutuhkan kritik dan saran yang bersifat membangun. Semoga laporan thesis ini dapat memberikan manfaat bagi para pembaca.

Surabaya, Januari 2017

DAFTAR ISI

ABSTRAK.....	i
ABSTRACT	ii
KATA PENGANTAR.....	iii
DAFTAR ISI	v
DAFTAR GAMBAR.....	vii
DAFTAR TABEL	xi
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
1.5 Ruang Lingkup Penelitian	5
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Limbah Cair PT Petrokimia Gresik.....	7
2.2 Presipitasi Kimia	8
2.3 Presipitasi <i>Struvite</i>	8
2.4 Pembentukan <i>Struvite</i>	8
2.5 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Pembentukan <i>Struvite</i>	11
2.6 Penelitian Terdahulu.....	21
2.7 Software Visual MINTEQ.....	22
BAB 3 METODE PENELITIAN	25
3.1 Kerangka Penelitian	25
3.2 Ide Penelitian.....	28
3.3 Studi Literatur.....	28
3.4 Pelaksanaan Penelitian	29
3.4.1 Persiapan Alat dan Bahan.....	29
3.4.2 Penelitian Pendahuluan	31
3.4.3 Penelitian Utama.....	37
3.5 Hasil dan Pembahasan.....	39
3.6 Kesimpulan dan Saran.....	39

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	41
4.1 Penelitian Pendahuluan.....	41
4.1.1 Hasil Prediksi Variasi pH dan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$	41
4.1.2 Hasil Prediksi Variasi $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$	46
4.1.3 Hasil Prediksi Variasi $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$	51
4.2 Tahap Penelitian Utama.....	56
4.2.1 Penentuan pH dan Rasio Molar Optimum dalam Pembentukan Presipitasi Struvite dengan Penambahan $MgCl_2$	56
4.2.2 Pengaruh Klasium dan Silika dalam <i>Recovery</i> Amonium dan Fosfat dengan Penambahan $MgCl_2$	60
4.2.3 Penentuan pH dan Rasio Molar Optimum dalam Pembentukan Presipitasi Struvite dengan Penambahan MgO	64
4.2.4 Pengaruh Klasium dan Silika dalam <i>Recovery</i> Amonium dan Fosfat dengan Penambahan MgO	67
4.2.5 Pengaruh Presipitan $MgCl_2$ dan MgO Terhadap Removal % <i>Phospate</i> dan <i>Ammonium</i>	70
4.2.6 Identifikasi Struvite dan Mineral Pengotor Menggunakan SEM-EDX.....	71
 BAB 4 KESIMPULAN DAN SARAN.....	 81
5.1 Kesimpulan	81
5.2 Saran	81
DAFTAR PUSTAKA	83
LAMPIRAN A.....	89
LAMPIRAN B	87
LAMPIRAN C	94
LAMPIRAN D.....	98
LAMPIRAN E	105

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Mineral MAP.....	11
Gambar 2.2	Distribusi Fosfat Sebagai Fungsi pH.....	13
Gambar 2.3	Distribusi Amonium Sebagai Fungsi pH	13
Gambar 2.4	Hubungan antara $G \cdot t_d$ dengan Efisiensi <i>Removal</i> NH_4-N dan PO_4^{3-}	14
Gambar 2.5	Perbandingan Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0.....	19
Gambar 2.6	Perbandingan Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 2:1	19
Gambar 2.7	Perbandingan Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:1	19
Gambar 2.8	Perbandingan Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:2.....	20
Gambar 3.1	Kerangka Penelitian	27
Gambar 4.1	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1:1:1	43
Gambar 4.2	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:1:1	44
Gambar 4.3	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:1:1	44
Gambar 4.4	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 4:1:1	45
Gambar 4.5	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 5:1:1	45
Gambar 4.6	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,1.....	49
Gambar 4.7	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,2.....	49
Gambar 4.8	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,3.....	50
Gambar 4.9	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,4.....	50

Gambar 4.10 Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,5.....	51
Gambar 4.11 Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,1.....	53
Gambar 4.12 Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,2.....	54
Gambar 4.13 Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,3.....	54
Gambar 4.14 Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,4.....	55
Gambar 4.15 Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,5.....	55
Gambar 4.16 Pengaruh pH dan Rasio Molar 1:1:1 Terhadap Konsentrasi Residual Fosfat dan Amonium.....	57
Gambar 4.17 Pengaruh pH dan Rasio Molar 2:1:1 Terhadap Konsentrasi Residual Fosfat dan Amonium.....	58
Gambar 4.18 Pengaruh pH dan Rasio Molar 3:1:1 Terhadap Konsentrasi Residual Fosfat dan Amonium	58
Gambar 4.19 Pengaruh pH dan Rasio Molar 1:1:1 Terhadap Konsentrasi Residual Fosfat dan Amonium	65
Gambar 4.20 Pengaruh pH dan Rasio Molar 2:1:1 Terhadap Konsentrasi Residual Fosfat dan Amonium.....	65
Gambar 4.21 Pengaruh pH dan Rasio Molar 3:1:1 Terhadap Konsentrasi Residual Fosfat dan Amonium.....	66
Gambar 4.22 Pengaruh MgCl_2 dan MgO Terhadap <i>Residual</i> Fosfat dan Amonium dengan pH 9 dan Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:1:1.....	71
Gambar 4.23 Sampel Kontrol dengan Struvite Berbentuk Panjang Runcing.....	73
Gambar 4.24 Grafik Mikroanalisis EDX pada Sampel Kontrol.....	73
Gambar 4.25 Sampel Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,3.....	75

Gambar 4.26 Hasil Mikroanalisis EDX Sampel Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,3.....	75
Gambar 4.27 Sampel Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,3.....	77
Gambar 4.28 Hasil Mikroanalisis EDX Sampel Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,3.....	77

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Karakteristik Air Limbah Campuran Limbah Produksi I dan III	7
Tabel 2.2	Senyawa Potensial yang Terbentuk dan Nilai pK-nya	9
Tabel 2.3	pH Kelarutan Minimum <i>Struvite</i>	11
Tabel 3.1	Karakteristik Limbah Cair Inlet IPAL (Point L)	27
Tabel 3.2	Standar Baku Mutu Limbah Cair Outlet Effluent Treatment.....	27
Tabel 3.3	Karakteristik Limbah Cair Unit Produksi III.....	27
Tabel 3.4	Karakteristik Limbah Cair Pengolahan	30
Tabel 3.5	Variasi Penelitian Menggunakan Presipitan MgO	32
Tabel 3.6	Variasi Penelitian Menggunakan Presipitan MgCl ₂	32
Tabel 4.1	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1:1:1..	37
Tabel 4.2	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 2:1:1..	38
Tabel 4.3	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 3:1:1..	38
Tabel 4.4	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 4:1:1..	38
Tabel 4.5	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 5:1:1..	39
Tabel 4.6	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Ca ²⁺] 1:0,1.....	43
Tabel 4.7	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Ca ²⁺] 1:0,2.....	43
Tabel 4.8	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Ca ²⁺] 1:0,3.....	43
Tabel 4.9	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Ca ²⁺] 1:0,4.....	44
Tabel 4.10	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Ca ²⁺] 1:0,5.....	44
Tabel 4.11	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Si ²⁺] 1:0,1.....	48
Tabel 4.12	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Si ²⁺] 1:0,2.....	48
Tabel 4.13	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Si ²⁺] 1:0,3.....	48
Tabel 4.14	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Si ²⁺] 1:0,4.....	48
Tabel 4.15	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Si ²⁺] 1:0,5.....	49
Tabel 4.16	<i>Residual</i> kalsium, Fosfat, dan Amonium pada Rasio [Mg ²⁺]:[Ca ²⁺] dengan Presipitan MgCl ₂	57
Tabel 4.17	<i>Residual</i> Silika, Fosfat, dan Amonium pada Rasio [Mg ²⁺]:[Si ²⁺] dengan Presipitan Mg Cl ₂	57
Tabel 4.18	Kebutuhan MgO Variasi Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻].....	62
Tabel 4.19	<i>Residual</i> kalsium, Fosfat, dan Amonium pada Rasio [Mg ²⁺]:[Ca ²⁺]	

dengan Presipitan MgO.....	63
Tabel 4.20 Kebutuhan SiO ₂ Variasi Rasio Molar [Mg ²⁺]:[Si ²⁺].....	64
Tabel 4.21 <i>Residual</i> Silika, Fosfat, dan Amonium pada Rasio [Mg ²⁺]:[Si ²⁺] dengan Presipitan MgO.....	64
Tabel 4.22 Komponen Kimia dalam Presipitat Sampel Kontrol.....	68
Tabel 4.23 Komponen Kimia dalam Presipitat Sampel [Mg ²⁺]:[Si ²⁺] 1:0,3.....	70
Tabel 4.24 Komponen Kimia dalam Presipitat Sampel [Mg ²⁺]:[Ca ²⁺] 1:0,3.....	72

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Mineral MAP	11
Gambar 2.2	Distribusi Fosfat Sebagai Fungsi pH	13
Gambar 2.3	Distribusi Amonium Sebagai Fungsi pH	13
Gambar 2.4	Hubungan antara $G \cdot t_d$ dengan Efisiensi <i>Removal</i> NH_4 -N dan PO_4^{3-}	14
Gambar 2.5	Perbandingan Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0	19
Gambar 2.6	Perbandingan Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 2:1	19
Gambar 2.7	Perbandingan Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:1	19
Gambar 2.8	Perbandingan Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:2	20
Gambar 3.1	Kerangka Penelitian	27
Gambar 4.1	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1:1:1	43
Gambar 4.2	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:1:1	44
Gambar 4.3	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:1:1	44
Gambar 4.4	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 4:1:1	45
Gambar 4.5	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 5:1:1	45
Gambar 4.6	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,1.....	49
Gambar 4.7	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,2.....	49
Gambar 4.8	Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,3.....	50

Gambar 4.9 Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$	
1:0,4.....	50
Gambar 4.10 Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$	
1:0,5.....	51
Gambar 4.11 Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$	
1:0,1.....	53
Gambar 4.12 Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$	
1:0,2.....	54
Gambar 4.13 Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$	
1:0,3.....	54
Gambar 4.14 Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$	
1:0,4.....	55
Gambar 4.15 Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$	
1:0,5.....	55
Gambar 4.16 Pengaruh pH dan Rasio Molar 1:1:1 Terhadap Konsentrasi	
Residual Fosfat dan Amonium	57
Gambar 4.17 Pengaruh pH dan Rasio Molar 2:1:1 Terhadap Konsentrasi	
Residual Fosfat dan Amonium	58
Gambar 4.18 Pengaruh pH dan Rasio Molar 3:1:1 Terhadap Konsentrasi	
Residual Fosfat dan Amonium	58
Gambar 4.19 Pengaruh pH dan Rasio Molar 1:1:1 Terhadap Konsentrasi	
Residual Fosfat dan Amonium	65
Gambar 4.20 Pengaruh pH dan Rasio Molar 2:1:1 Terhadap Konsentrasi	
Residual Fosfat dan Amonium	65
Gambar 4.21 Pengaruh pH dan Rasio Molar 3:1:1 Terhadap Konsentrasi	
Residual Fosfat dan Amonium	66

Gambar 4.22 Pengaruh MgCl_2 dan MgO Terhadap <i>Residual</i> Fosfat dan Amonium dengan pH 9 dan Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:1:1.....	71
Gambar 4.23 Sampel Kontrol dengan Struvite Berbentuk Panjang Runcing.....	73
Gambar 4.24 Grafik Mikroanalisis EDX pada Sampel Kontrol.....	73
Gambar 4.25 Sampel Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,3.....	75
Gambar 4.26 Hasil Mikroanalisis EDX Sampel Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,3.....	75
Gambar 4.27 Sampel Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,3.....	77
Gambar 4.28 Hasil Mikroanalisis EDX Sampel Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,3.....	77

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Karakteristik Air Limbah Campuran Limbah Produksi I dan III.....	7
Tabel 2.2	Senyawa Potensial yang Terbentuk dan Nilai pK-nya.....	9
Tabel 2.3	pH Kelarutan Minimum <i>Struvite</i>	11
Tabel 3.1	Karakteristik Limbah Cair Inlet IPAL (Point L).....	27
Tabel 3.2	Standar Baku Mutu Limbah Cair Outlet Effluent Treatment.....	27
Tabel 3.3	Karakteristik Limbah Cair Unit Produksi III.....	27
Tabel 3.4	Karakteristik Limbah Cair Pengolahan	30
Tabel 3.5	Variasi Penelitian Menggunakan Presipitan MgO	32
Tabel 3.6	Variasi Penelitian Menggunakan Presipitan MgCl ₂	32
Tabel 4.1	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1:1:1..	37
Tabel 4.2	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 2:1:1..	38
Tabel 4.3	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 3:1:1..	38
Tabel 4.4	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 4:1:1..	38
Tabel 4.5	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 5:1:1..	39
Tabel 4.6	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Ca ²⁺] 1:0,1.....	43
Tabel 4.7	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Ca ²⁺] 1:0,2.....	43
Tabel 4.8	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Ca ²⁺] 1:0,3.....	43
Tabel 4.9	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Ca ²⁺] 1:0,4.....	44
Tabel 4.10	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Ca ²⁺] 1:0,5.....	44
Tabel 4.11	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Si ²⁺] 1:0,1.....	48
Tabel 4.12	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Si ²⁺] 1:0,2.....	48
Tabel 4.13	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Si ²⁺] 1:0,3.....	48
Tabel 4.14	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Si ²⁺] 1:0,4.....	48
Tabel 4.15	Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio [Mg ²⁺]:[Si ²⁺] 1:0,5.....	49
Tabel 4.16	<i>Residual</i> kalsium, Fosfat, dan Amonium pada Rasio [Mg ²⁺]:[Ca ²⁺] dengan Presipitan MgCl ₂	57
Tabel 4.17	<i>Residual</i> Silika, Fosfat, dan Amonium pada Rasio [Mg ²⁺]:[Si ²⁺] dengan Presipitan Mg Cl ₂	57

Tabel 4.18 Kebutuhan MgO Variasi Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$	62
Tabel 4.19 <i>Residual</i> kalsium, Fosfat, dan Amonium pada Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ dengan Presipitan MgO.....	63
Tabel 4.20 Kebutuhan SiO_2 Variasi Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$	64
Tabel 4.21 <i>Residual</i> Silika, Fosfat, dan Amonium pada Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ dengan Presipitan MgO.....	64
Tabel 4.22 Komponen Kimia dalam Presipitat Sampel Kontrol.....	68
Tabel 4.23 Komponen Kimia dalam Presipitat Sampel $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,3.....	70
Tabel 4.24 Komponen Kimia dalam Presipitat Sampel $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,3.....	72

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Limbah cair dari industri pupuk memiliki kontribusi terhadap pencemaran badan air karena konsentrasi fosfat dan amonium yang tinggi. Limbah ini akan berbahaya jika dibuang langsung ke lingkungan. PT Petrokimia Gresik merupakan salah satu industri pupuk yang telah melakukan pengolahan air limbah secara fisik dan kimiawi. Pengolahan tersebut dengan metode pengendapan menggunakan penambahan kalsium. Pengolahan ini belum optimum karena berdasarkan kondisi eksisting, kadar *residual* fosfat dan amonium *effluent* tangki pengolahan masih melebihi baku mutu limbah cair *effluent treatment* PT Petrokimia Gresik (Pratama, 2015).

Konsentrasi amonium dan fosfat yang tinggi dihasilkan di influent IPAL, Unit Produksi I dan III. Konsentrasi amonium dan fosfat dari unit I dan III mencapai 1.724,61 mg/L dan 3.826,16 mg/L (Pratama, 2015). IPAL memiliki konsentrasi ammonium dan fosfat yang tinggi karena IPAL (Point L) tersebut merupakan pengolahan limbah cair dari Unit Produksi I (sumber amonium) dan III (sumber fosfat) (Fitriana, 2016). Berdasarkan hasil uji karakteristik limbah cair Unit IPAL (Point L), konsentrasi fosfat sebesar 1.965,957 mg/L dan amonium sebesar 2.031,25 mg/L.

Presipitasi *struvite* atau *Ammonium Magnesium Phosphate Hexahydrate* ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Chauhan, 2014) adalah kristal putih terdiri dari magnesium, amonium, dan fosfat (Ariyanto dkk, 2015). Parameter yang merupakan faktor penting pada proses pengendapan *struvite* adalah pH larutan. Peningkatan pH larutan dari 8 sampai 10 dapat meningkatkan penyisihan fosfat 80-90%. Reaksi pembentukan *struvite* terjadi jika konsentrasi *Ion Activity Product* (IAP) dari Mg^{2+} , NH_4^+ , dan PO_4^{3-} melebihi *solubility product* (KSP) yaitu antara 10^{-10} - $10^{-13,3}$ (Ariyanto *et al.*, 2014). Nilai IAP dikontrol oleh pH larutan sehingga peningkatan pH akan meningkatkan nilai IAP larutan dengan konsentrasi sama (Ariyanto, dkk., 2015). Penelitian yang

dilakukan oleh Anggrainy, dkk. (2014) dengan variasi pH 7,8, dan 9 selama 150 menit waktu pengadukan dengan kecepatan pengadukan 100 rpm dapat menyisihkan fosfat mencapai 91%.

Faktor lainnya adalah rasio molar $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ (Kumar dan Pal, 2013) dan gradien kecepatan. Berdasarkan penelitian Pratama (2015) presipitasi optimal terjadi pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 2:1:1. Total 30,74% amonium dan 99,75% fosfat dapat disisihkan dengan kecepatan pengadukan 200 rpm. Sedangkan pada penelitian Warmadewanthi dan Liu (2008) presipitasi *struvite* terjadi secara optimal pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 2,5:15:1 dan pH 9. Total 33,5% amonium dan 92,5% fosfat dapat disisihkan dengan kecepatan pengadukan 200 rpm.

Penelitian Shalaby dan El-Rafie (2015) mempelajari proses pembentukan *struvite* menggunakan reaktor *batch*. Penelitian tersebut mengamati pengaruh variasi rasio $\text{Mg} : \text{PO}_4$, tingkat kejenuhan dan pH larutan mempengaruhi kinetika pembentukan *struvite* dengan efisiensi *removal* fosfat mencapai 95%. Berdasarkan penelitian tersebut penggunaan reaktor sistem *batch* dapat menghasilkan efisiensi *removal* fosfat yang tinggi, oleh karena itu penelitian ini menggunakan reaktor *batch* dengan variasi ion pengganggu, pH, dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$.

Presipitasi *struvite* menggunakan berbagai sumber Mg sebagai agen presipitan. Urutan keunggulan presipitan dalam mereduksi fosfat adalah $\text{MgCl}_2 > \text{MgSO}_4 > \text{MgO} > \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{MgCO}_3$ (Zeng dan Li, 2006). Urutan ekonomis dari bahan presipitan adalah untuk presipitan MgO lebih ekonomis (murah) daripada MgCl_2 dan MgSO_4 (Hug, Alexandra, 2013). Selain ekonomis, MgO mampu menaikkan pH dengan limbah fosfat dari PT Petrokimia Gresik yang cenderung asam. Namun MgCl_2 lebih sering digunakan karena kelarutannya lebih baik dan proses presipitasi berlangsung dengan lebih efektif (Warmadewanthi dan Liu, 2008). Selain itu, penggunaan MgCl_2 selama ini lebih sering digunakan sebagai presipitan untuk pengendapan amonium dan fosfat, sehingga penelitian ini menggunakan presipitan MgCl_2 dan MgO.

Faktor lain yang berpengaruh adalah adanya ion-ion pengganggu di dalam air limbah (Khai *et al.*, 2012). Kehadiran ion Ca^{2+} dalam larutan memiliki dampak

signifikan terhadap kristalisasi *struvite* pada ukuran, bentuk dan kemurniannya. Pada larutan basa (alkali) dan kehadiran ion kalsium, kalsium fosfat (dalam sistem air limbah umumnya disebut kristal *hydroxylapatite*) atau kalsium karbonat, yang dapat bereaksi dengan fosfat atau ion karbonat (Booker *et al.*, 1999; Ohlinger *et al.*, 1999). Peningkatan konsentrasi kalsium akan mengurangi ukuran kristal, menghambat pembentukan *struvite* yang mengarah pada pembentukan zat amorf daripada kristal *struvite* (Le Corre *et al.*, 2005).

Ion pengotor lainnya yang terkandung dalam limbah fosfat pupuk mineral diantaranya silika yang mempengaruhi pembentukan kristal *struvite* ukuran menjadi lebih kecil, homogenitas yang lebih rendah, menghasilkan bentuk geometris kristal *struvite* menjadi beragam sehingga menjadi bentuk yang cacat tidak beraturan (Kozik, *et al.*, 2014).

Silika dapat membentuk magnesium silika (MgSiO_3) (Zeng *et al.*, 2007) yang dapat menghambat *recovery* amonium dan fosfat. Magnesium akan berikatan dengan silika sehingga akan mengurangi rekatifitas fosfat dengan magnesium. Hal tersebut akan menyebabkan lamanya pembentukan kristal *struvite* dan menghambat pembentukannya. Ikatan magnesium dan silika selain membentuk magnesium silika juga terbentuk mineral-mineral *Chrysotile* ($\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) dan *Sepiolite* ($\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$).

Tujuan penelitian ini untuk menentukan pH optimum dari variasi pH 8,9, dan 10 serta menentukan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ optimum. Tujuan selanjutnya adalah mengetahui pengaruh kalsium dan silika dalam pengendapan *struvite*. Masing-masing prediksi variasi tersebut menggunakan aplikasi Visual MINTEQ (versi 3.0). Visual MINTEQ adalah sebuah aplikasi kesetimbangan kimia yang memiliki data termodinamika untuk perhitungan kelarutan serta kesetimbangan fase padat dan mineral terlarut dalam larutan (Gustafsson, 2005).

Sumber magnesium yang digunakan yaitu MgO dan MgCl_2 dalam variasi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ yang bertujuan untuk mengetahui perbedaan MgO dan MgCl_2 dalam presipitasi *struvite*. Penelitian ini menggunakan reaktor sistem *batch*

dengan kecepatan pengadukan berdasarkan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Fitriana, (2016) sebesar 158 rpm atau setara dengan $G \cdot t_d 10^6$.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut, dapat dirumuskan masalah penelitian ini sebagai berikut:

1. Berapakah pH optimum untuk *recovery* amonium dan fosfat dengan metode presipitasi *struvite* pada limbah cair industri pupuk?
2. Berapakah rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ yang optimum untuk *recovery* amonium dan fosfat dengan metode presipitasi *struvite* pada limbah cair industri pupuk dengan adanya kalsium dan silika?
3. Bagaimanakah pengaruh kalsium dan silika dalam pembentukan presipitasi *struvite* untuk *recovery* amonium dan fosfat pada limbah cair industri pupuk?
4. Bagaimanakah pengaruh presipitan MgO dan $MgCl_2$ dalam presipitasi *struvite* untuk *recovery* amonium dan fosfat pada limbah cair industri pupuk?

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah yang diuraikan sebelumnya, maka tujuan yang ingin dicapai pada penelitian ini adalah:

1. Menentukan pH optimum dalam presipitasi *struvite* pada limbah cair industri pupuk.
2. Menentukan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ yang optimum dalam presipitasi *struvite* pada limbah cair industri pupuk.
3. Menentukan pengaruh kalsium dan silika dalam pembentukan endapan *struvite* pada limbah cair industri pupuk.
4. Menentukan pengaruh presipitan MgO dan $MgCl_2$ dalam presipitasi *struvite* untuk *recovery* amonium dan fosfat pada limbah cair industri pupuk.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini akan dijadikan rekomendasi untuk PT Petrokimia Gresik tentang pengolahan dan *recovery material* limbah cair PT Petrokimia Gresik dari inlet IPAL (*effluent treatment*) dan Unit Produksi III yang dapat menurunkan kandungan amonia, fosfat, dan juga dapat menghasilkan *fertilizer struvite*.

1.5 Ruang Lingkup Penelitian

Ruang lingkup memiliki tujuan untuk membatasi masalah yang akan dibahas pada penelitian ini. Penelitian dilakukan pada skala laboratorium menggunakan reaktor *batch*.

1. Sampel limbah yang diuji menggunakan air limbah PT Petrokimia Gresik yang berasal dari inlet IPAL (Point L) dan unit Produksi III sebagai sumber fosfat.
2. Presipitan yang digunakan sebagai sumber magnesium adalah MgO dan MgCl₂.
3. Variabel yang digunakan terdiri atas :
 - a. Tiga variasi pH hasil dari permodelan Visual MINTEQ
 - b. Tiga variasi rasio molar[Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] dari permodelan Visual MINTEQ
 - c. Tiga variasi rasio molar[Mg²⁺]:[Ca²⁺] dan [Mg²⁺]:[Si⁺] permodelan Visual MINTEQ dengan memasukkan konsentrasi kalsium dan silika sesuai dengan *range* pada limbah cair PT Petrokimia Gresik.
 - d. Presipitan MgO dan MgCl₂
4. Parameter utama yang diukur dalam penelitian ini adalah pH, *residual* amonium, *residual* fosfat, konsentrasi kalsium, silika dan karakteristik *struvite* (endapan).
5. Karakteristik presipitat yang dianalisa adalah :
 - a. Morfologi melalui citra *Scanning Electron Microscopy*-(SEM).
 - b. Struktur dan komposisi melalui *Energy Difraction X-ray* (EDX).
6. Software Visual MINTEQ (*version 3.0*) digunakan untuk memprediksi pH, rasio molar [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻], [Mg²⁺]:[Ca²⁺] dan [Mg²⁺]:[Si⁺] yang potensial terjadi dalam presipitasi *struvite*. Hasil permodelan dari Visual MINTEQ dibandingkan dengan hasil penelitian.

“Halaman ini Sengaja Dikosongkan”

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Limbah Cair PT Petrokimia Gresik

Limbah cair PT Petrokimia Gresik mengandung senyawa yang tinggi diantaranya amonium dan fosfat yang berasal dari pabrik amonia dan pabrik asam fosfat. Senyawa amonium dan fosfat ini merugikan bagi lingkungan tatkala limbah dilepas ke badan air karena memicu eutrofikasi dan menyebabkan terganggunya kehidupan organisme di badan air (Kusmayanti *et al.*, 2013).

Limbah cair yang dihasilkan oleh PT Petrokimia Gresik pada dasarnya sudah dilakukan pengolahan. Sistem pengolahan limbah cair di PT Petrokimia Gresik diantaranya sebagai berikut :

1. Instalasi Pengolah Air Limbah (IPAL) melalui *Segregation Line* untuk mengolah air buangan produksi diolah secara terpisah dengan limbah domestik dan air hujan.
2. *Zero Waste Phonska* dimana limbah dari pabrik *Phonska* dikembalikan lagi ke proses produksi karena masih mengandung Amoniak yang masih bisa dimanfaatkan sehingga tidak mencemari lingkungan.

Berdasarkan Fitriana, 2016 karakteristik air limbah PT Petrokimia Gresik setelah dicampur yaitu pencampuran limbah cair dari pabrik produksi I dan III sebagai berikut pada tabel 2.1

Tabel 2.1 Karakteristik Air Limbah Campuran Limbah Produksi I dan III

Parameter Fisik		
Parameter	Satuan	Nilai
Kekeruhan	NTU	858
Ph	-	2,5
Parameter Kimia		
Parameter	Satuan	Nilai
<i>Fosfat</i>	mg/L	14656
<i>Amonium</i>	mg/L	2864
Kalsium	mg/L	317
Magnesium	mg/L	54,76
COD	mg/L	3675

Sumber : Fitriana, 2016

2.2 Presipitasi Kimia

Presipitasi adalah mekanisme kompleks yang melibatkan banyak parameter termasuk pH, derajat supersaturasi, produk kelarutan, kekuatan ionik, suhu, dan kehadiran ion pengganggu (Chang dan Liu, 2007). Presipitasi kimia adalah sebuah teknologi untuk menghilangkan logam dan material anorganik, padatan tersuspensi, lemak, minyak, dan beberapa zat organik lainnya (termasuk *organophosphate*) dari air limbah. Presipitasi terjadi pada tiga tahapan berbeda yaitu: (1) nukleasi, (2) pertumbuhan kristal, dan (3) flokulasi. Nukleasi dimulai dengan larutan yang tersupersaturasi dan di bawah kondisi tersebut kondensasi ion-ion akan terjadi membentuk partikel kecil. Proses ini diikuti oleh pertumbuhan partikel kecil hingga tahapan supersaturasi dan pembentukan fase padat (Stumm and Morgan, 1996).

2.3 Presipitasi *Struvite*

Presipitasi *struvite* adalah presipitasi dengan penambahan *magnesium chloridehexahydrate* ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ke dalam air limbah diikuti dengan proses flokulasi dan sedimentasi (Liang, 2009). Presipitasi *struvite* bukan merupakan ide baru dalam pengolahan air limbah. Pada tahun 1939, endapan *struvite* ditemukan dalam pipa dan pompa untuk mengalirkan air limbah (Rawn *et al.*, 1939). Dibandingkan dengan presipitasi lain, presipitasi *struvite* menghasilkan presipitat *struvite* yang memiliki keunggulan sebagai berikut:

- a. Memiliki kelarutan rendah dalam melepaskan nutrien pada tingkat lebih lambat dibanding dengan pupuk cair lainnya (Münch dan Barr., 2001).
- b. *Struvite* digunakan sebagai pupuk yang memiliki kandungan logam rendah dibanding dengan batuan fosfat yang ditimbang dan dipasok ke industri pupuk (Driver *et al.*, 1999).

2.4 Pembentukan *Struvite*

Struvite atau *magnesium ammonium phosphate hexahydrate*, adalah sebuah mineral presipitat dari air limbah selama digester anaerobik ketika ion amonium, fosfat, dan magnesium terlepas. *Struvite* merupakan kristal putih yang terbentuk dari magnesium, amonium, dan fosfat dengan konsentrasi molar sama. Presipitasi *struvite* biasanya ditemukan pada area dengan turbulensi tinggi,

turbulensi ini melepaskan karbondioksida dan menaikkan pH (Dhakal, 2010).

Reaksi stoikiometri *struvite* dapat dilihat pada persamaan berikut ini :



Senyawa potensial yang mungkin menjadi *co-presipitat* selama presipitasi *struvite* diidentifikasi berdasarkan nilai pK ditunjukkan pada Tabel 2.2 dan sejumlah senyawa kalsium (Ca^{2+}) yang dapat memicu terbentuknya *co-presipitat*.

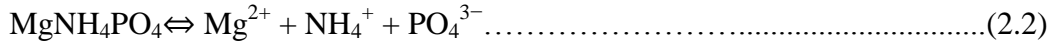
Tabel 2.2 Senyawa Potensial yang Terbentuk dan Nilai pK-nya

Mineral	Reaksi	Stumm dan Morgan, 1981 pKa pada 25°C	JESS (Murray dan May, 1996) pKa pada 25°C	Mustovo, 2000 dan Celen <i>et.al</i> , 2007 pKa pada 25°C
<i>Magnesite</i>	$\text{MgCO}_3 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	7,46 ; 8,2	7,46 ; 8,2	5,9 ; 7,9
<i>Nesquehonite</i>	$\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	19	4,67 ; 5,19	
<i>Struvite</i>	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-} + 6\text{H}_2\text{O}$	12,6	13,16	13,2 ; 13
<i>Newberyite</i>	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$		5,8	5,8
<i>Bobierrite</i>	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{Mg}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 8\text{H}_2\text{O}$		25,2	25,2
<i>Trimagnesium phosphate</i>	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{Mg}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 22\text{H}_2\text{O}$			23,1

Sumber : Musvoto *et al.*, 2000

Data termodinamik dari literatur menunjukkan bahwa sejumlah senyawa Mg^{2+} akan mengendap dari larutan yang mengandung ion NH_4^+ , dan PO_4^{3-} : MAP, *magnesium hydrogen phosphatetrihydrate* atau *newberyite* ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), *trimagnesium phosphate* dalam bentuk $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (*bobierrite*) (Abbona, 1988). Presipitasi *struvite* terjadi pada pH netral atau lebih

tinggi. Presipitasi *newberyite* terjadi pada pH rendah ($\text{pH} < 6$). *Trimagnesium phosphate* akan terbentuk pada pH 9 atau kurang (Corre *et al.*, 2007). *Bobierrite* akan terbentuk pada pH 8 – 10 dan memiliki reaksi kinetis yang lambat (Mamais *et al.*, 1994). Bentuk *magnesium carbonate*, *magnesite*, dan *nesquehonite* juga terbentuk pada pH 8 – 9. Persamaan reaksi (2.2 sampai 2.10) akan menjelaskan reaksi antar seyawa :



Konstanta kelarutan (Ks) :

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{NH}_4^+] [\text{PO}_4^{3-}] = \text{Ks} \dots\dots\dots(2.3)$$

Fosfat sistem :



Amonium sistem :



Kesetimbangan massa :

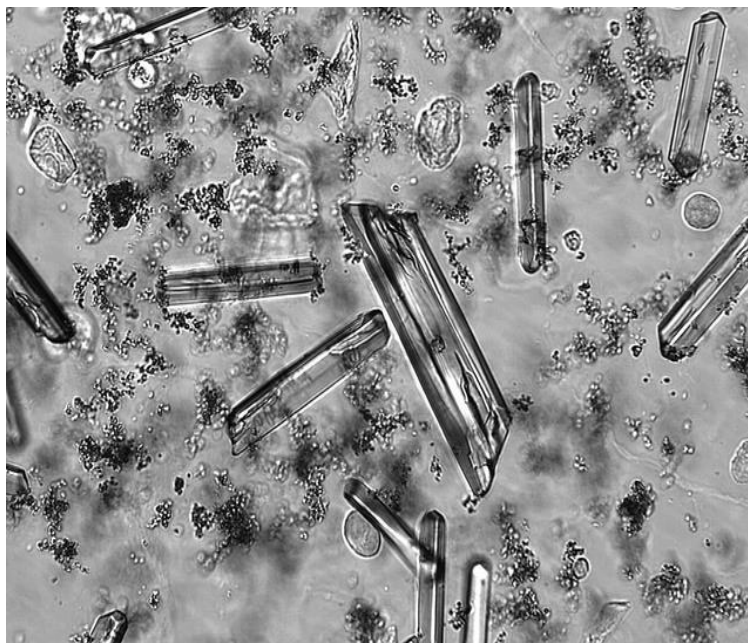
$$\text{M}_T = [\text{Mg}^{2+}] + \text{S} \dots\dots\dots(2.8)$$

$$\text{P}_T = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] + \text{S} \dots\dots\dots(2.9)$$

$$\text{N}_T = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] + \text{S} \dots\dots\dots(2.10)$$

Nukleasi dan pertumbuhan kristal adalah dua tahap yang paling penting dalam pembentukan *struvite*. Tahap nukleasi dan pertumbuhan kristal dipengaruhi beberapa faktor, antara lain : keseimbangan termodinamika cairan-padatan, fenomena transfer materi antara padat dan fase cair (Jones, 2002), reaksi kinetika (Ohlinger, 1999), dan parameter lainnya seperti pH, pencampuran energi, kejenuhan, dan rasio ion molar.

Mineral MAP atau *struvite* memiliki tipe struktur yang berbeda-beda dan dapat dikenali menggunakan XRD (*X-ray Diffraction*). Penelitian Rachman *et al.*, (2011) menjelaskan bahwa mineral MAP berbentuk tidak beraturan. Penelitian tersebut dilakukan untuk *recovery* kristal *struvite* pada limbah cair peternakan babi. Magnesium dengan molar rasio 1,0 molar ditambahkan *orthofosfat* (OP) dan laju aerasi 0,73 L/min. Penelitian yang dilakukan oleh Ali, (2007) menyatakan bahwa mineral MAP atau *struvite* berbentuk tidak beraturan. Struktur mineral MAP atau *struvite* dapat dilihat pada Gambar 2.1



Gambar 2.1 Mineral MAP (Doyle dan Parsons, 2002)

2.5 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Pembentukan *Struvite*

a. Derajat Keasaman (pH)

Derajat keasaman atau pH merupakan faktor penting dalam pembentukan *struvite*. Nilai pH akan mempengaruhi kelarutan *struvite* dan sifat termodinamikanya (Ronteltap *et al.*, 2007). Reaksi presipitasi *struvite* sangat tergantung pada pH. Presipitasi *struvite* pada kondisi basa dengan pH antara 6,5 – 10 (Bowers, 2004). Aerasi pada air limbah dapat menaikkan pH dan mendekati pH dimana *struvite* akan terbentuk (Wang, 2003). Peningkatan pH dengan aerasi juga dapat mengurangi penggunaan bahan kimia untuk

mencapai presipitasi optimum. Kehadiran komponen ion yang tepat tergantung pada pH dan diperlukan untuk reaksi presipitasi. Nilai pKA asam fosfat dan *amonium* dijelaskan pada persamaan berikut ini (Benjamin, 2002) :



Sedangkan, kelarutan magnesium sebagai berikut :



Pada penelitian sebelumnya menyebutkan bahwa pada pH 7,8 dapat terjadi pengendapan struvite (Wang *et al.*, 2005). Kelarutan *struvite* adalah fungsi dari pH dan nilai-nilai pH yang disebut dengan pH untuk kelarutan minimum *struvite* pada Tabel 2.5.

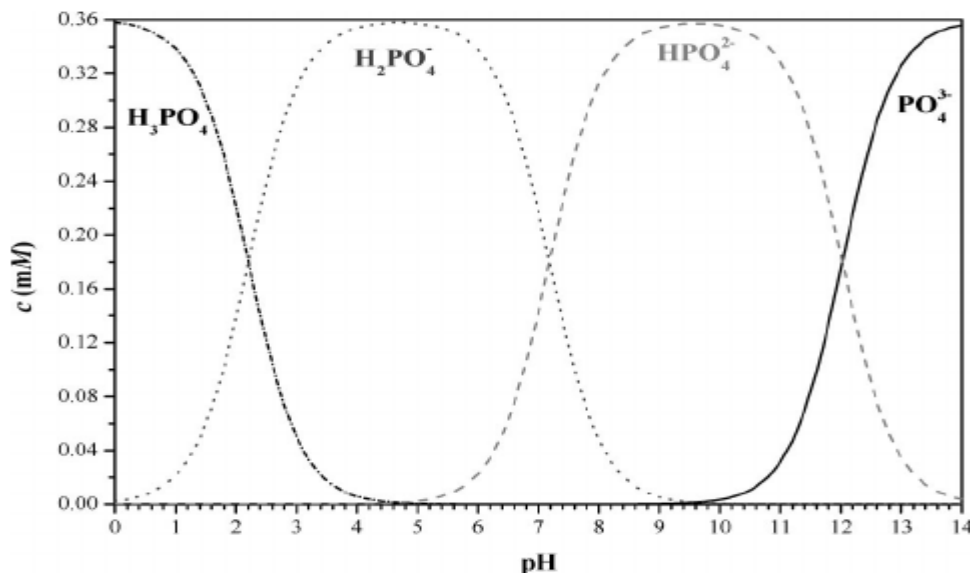
Tabel 2.3 pH Kelarutan Minimum *Struvite*

Nilai pH	Referensi
9.0	(Buchanan et al., 1994)
8.0-10.6	(Momberg and Oellermann, 1992)
9-9.4	(Booker et al., 1999)
10.3	(Booram et al., 1975)
10.3	(Ohlinger et al., 1998)
10.7	(Stumm dan Morgan, 1970)
7.8	(Wang, 2005)

Sumber : Doyle *et al.*, 2002

Presipitasi *struvite* terjadi pada pH netral atau lebih tinggi. Presipitasi *newberyite* terjadi pada pH rendah (pH < 6). *Trimagnesium phosphate* akan terbentuk pada pH 9 atau kurang (Corre *et al.*, 2007). *Bobierite* akan terbentuk pada pH 8 – 10 dan memiliki reaksi kinetis yang lambat (Mamais *et al.*, 1994). Bentuk magnesium karbonat, *magnesite*, dan *nesquehonite* juga terbentuk pada pH 8 – 9.

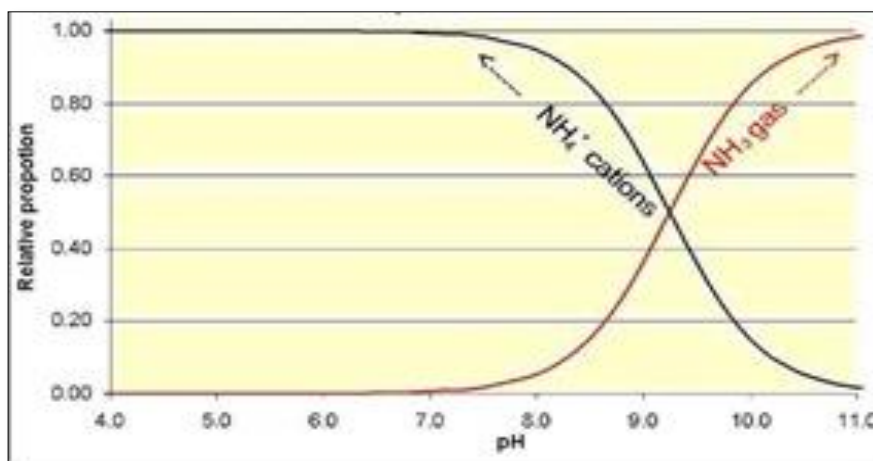
Nilai pH selain berpengaruh terhadap pembentukan endapan *struvite*, juga berpengaruh terhadap kesetimbangan fosfat dan amonium. Nilai pH berpengaruh terhadap distribusi fosfat dapat dilihat pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Distribusi Fosfat Sebagai Fungsi pH (Eliaz dan Shridar, 2008)

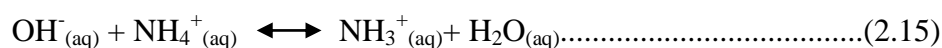
Berdasarkan Gambar 2.2 dapat diketahui bahwa Fosfat dalam perairan berada dalam bentuk HPO_4^{2-} dan $H_2PO_4^-$, pada kisaran pH 5 sampai dengan pH 9, untuk PO_4^{3-} pH di atas 10.

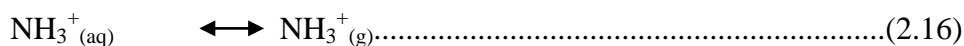
Sedangkan pengaruh pH terhadap kesetimbangan amonium bahwa semakin tinggi pH akan menggeser kesetimbangan ammonium menjadi fase *ammonia aqueous* ($NH_{3(aq)}$) yang bersifat volatil (Chimenos *et al.*, 2006) dapat dilihat pada Gambar 2.3



Gambar 2.3 Distribusi Amonia Sebagai Fungsi pH (Eliaz dan Shridar, 2008)

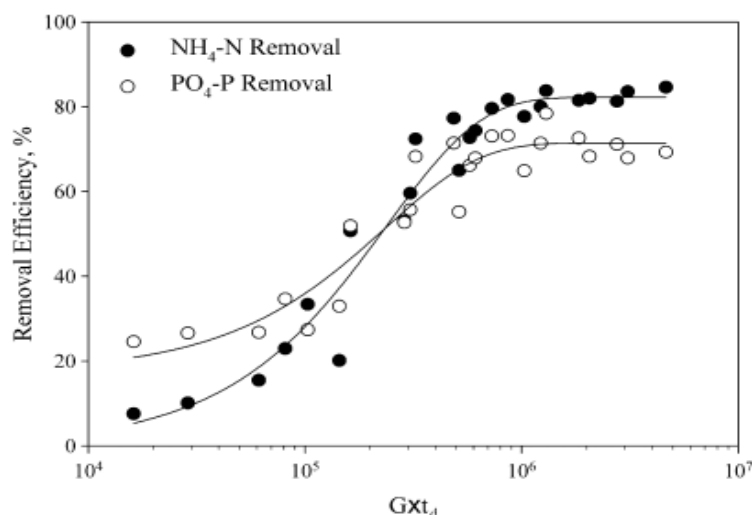
Amonia *aqueous* selanjutnya dapat mengalami evaporasi menjadi gas amonia (Park dan Sing, 2010) seperti persamaan berikut.





b. Kecepatan dan Lamanya Pengadukan

Kecepatan dan lamanya pengadukan ($G \cdot t_d$) juga merupakan faktor penting dalam pembentukan *struvite*. Meskipun pH dan rasio molar tepat, presipitasi dapat berhenti sebelum mencapai kesetimbangan karena buruknya kristalisasi atau terbentuk endapan amorf terlebih dahulu, mengakibatkan peningkatan kelarutan (Wang *et al.*, 2003). Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa pembentukan kristal yang lebih besar ($\sim 400 \mu\text{m}$) memerlukan waktu cukup lama, umumnya beberapa hari atau minggu (Durrant dkk., 1999). Penelitian lain mengungkapkan kekuatan pencampuran optimal terjadi dimana pertumbuhan kristal berlangsung cepat dan rendahnya pergeseran antar kristal besar (Wang *et al.*, 2006). Kecepatan pengadukan menentukan proses pembentukan kristal dan efisiensi *removal* fosfat. Efisiensi *removal* nitrogen akan meningkat hingga 80% saat $G \cdot t_d$ mendekati nilai 10^6 . Sedangkan untuk fosfat, efisiensinya meningkat hingga 70% saat $G \cdot t_d$ mencapai nilai 10^6 . Secara keseluruhan, kecepatan pengadukan yang tinggi akan membuat efisiensi *removal* nitrogen dan fosfat semakin efektif seperti terlihat pada Gambar 2.4 (Kim *et al.*, 2007^b).



Gambar 2.4 Hubungan antara $G \cdot t_d$ dengan Efisiensi *Removal* $\text{NH}_4\text{-N}$ dan $\text{PO}_4\text{-P}$ (Kim *et al.*, 2007^b).

Berdasarkan nilai $G \cdot t_d$ (gradien) dapat dikonversikan menjadi nilai rpm untuk mempermudah proses penelitian.

Rumus yang digunakan untuk merubah gradien ke rpm (Reynold, 1996) :

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu \cdot V}}$$
$$P = N^3 \cdot D^5 \cdot Kt \cdot \rho$$

Dimana :

P = power

N = kecepatan impeller (rpm)

D = diameter impeller (m)

μ = viskositas (Pa/s)

V = volume (m^3)

G = gradien kecepatan (s^{-1})

Kt = konstanta impeller

ρ = massa jenis (kg/m^3)

a. Solid

Organic solids dapat mengganggu efisiensi pertumbuhan kristal, menyebabkan penurunan kecepatan pengendapan, dan menyebabkan penurunan kecepatan *removal*. Padatan dalam air limbah memiliki dampak serta manfaat terhadap pertumbuhan kristal *struvite*. Di satu sisi, padatan tersuspensi mungkin memberikan embrio pada tahap pertama pembentukan kristal dan meningkatkan pengendapan. Di sisi lain, padatan dapat menjadi kotoran yang dapat menghambat peningkatan ukuran kristal dengan memblokir bagian aktif pertumbuhan (Corre *et al.*, 2005).

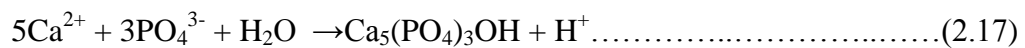
b. Rasio Molar

Rasio molar memiliki dampak besar terhadap komposisi presipitat *struvite*. Sedangkan kelebihan magnesium akan menurunkan kemurnian *struvite* (Demeestere *et al.*, 2001). Penambahan magnesium yang berlebih dapat meningkatkan *removal* efisiensi proses, tetapi juga dapat menurunkan kemurnian *struvite* yang terbentuk (Wang *et al.*, 2006; Warmadewanthi dan Liu, 2009^a). Konsentrasi NH_4-N juga sangat berpengaruh pada pengendapan

struvite. Adanya NH_4 yang berlebih dalam larutan akan meningkatkan presipitasi mineral MAP (Warmadewanthi dan Liu, 2009^a). Penelitian terbaru memprediksi *removal* fosfat optimal yang terjadi pada rasio molar magnesium dengan total fosfat sebesar 1,6 (Burns *et al.*, 2001). Penelitian serupa menyatakan bahwa rasio Mg : P optimal sebesar 1,3 (Munch dan Barr, 2001).

c. Kehadiran ion lain

Kehadiran ion kalsium dan karbonat akan mempengaruhi nukleasi dan pertumbuhan kristal *struvite*. Penelitian (Parsons *et al.*, 2001) menyatakan bahwa rasio Mg:Ca berada pada rentang 1:1,4 hingga 1:3,7 akan mempengaruhi presipitasi *struvite*. Kehadiran ion kalsium dan karbonat dapat memperpanjang waktu induksi pertama kali dan berdampak negatif pada kecepatan pertumbuhan kristal (Bouropoulos, 2000 ; Koutsoukos, 2003; Kofina, 2004). Ion kalsium berinteraksi dengan ion fosfat atau karbonat untuk membentuk kalsium fosfat atau kalsium karbonat menurut persamaan berikut :



Kehadiran ion Ca dapat mempengaruhi pembentukan *struvite*, baik dengan berkompetisi untuk berikatan dengan ion fosfat atau dengan mengganggu kristalisasi *struvite* (Türker dan Çelen, 2010). Florida, klorida, dan sulfat tidak mempunyai efek terhadap presipitasi *struvite* (Warmadewanthi dan Liu, 2009^a). Sedangkan ion natrium dan karbonat-bikarbonat menurut (Kabdasli, 2006) dapat menghambat laju pembentukan *struvite*. Ion *citrate* dan *phosphocitrate* akan menghambat laju presipitasi *struvite* (Kofina *et al.*, 2007).

Tabel 2.4 Hubungan Kalsium Fosfat dan Sifat Utamanya

Ca/P	Senyawa	Rumus Kimia	<i>Solubility at 25°C, -log(Ks)</i>	<i>Solubility at 25°C, g/L</i>	<i>pH stability range in aqueous solutions at 25°C</i>
0.5	<i>Monocalcium phosphate monohydrate (MCPM)</i>	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.14	~ 18	0.0 – 2.0
0.5	<i>Monocalcium phosphate anhydrous (MCPA or MCP)</i>	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1.14	~ 17	[c]
1	<i>Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD), mineral brushite</i>	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.59	~ 0.088	2.0 – 6.0
1	<i>Dicalcium phosphate anhydrous (DCPA or DCP), mineral monetite</i>	CaHPO_4	6.9	~ 0.048	[c]
1.33	<i>Octacalcium phosphate (OCP)</i>	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	96.6	~ 0.0081	5.5 – 7.0
1.5	<i>α-Tricalcium phosphate (α-TCP)</i>	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	25.5	~ 0.0025	[a]
1.5	<i>β-Tricalcium phosphate (β-TCP)</i>	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	28.9	~ 0.0005	[a]
1.2 – 2.2	<i>Amorphous calcium phosphates (ACP)</i>	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 3 - 4.5$; 15 – 20% H_2O	[b]	[b]	~ 5 – 12 [d]
1.5 – 1.67	<i>Calcium-deficient hydroxyapatite (CDHA or Ca-def HA)[e]</i>	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$)	~ 85	~ 0.0094	6.5 – 9.5
1.67	<i>Hydroxyapatite (HA, HAp or OHAp)</i>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	116.8	~ 0.0003	9.5 – 12

Ca/P	Senyawa	Rumus Kimia	<i>Solubility at 25°C, -log(Ks)</i>	<i>Solubility at 25°C, g/L</i>	<i>pH stability range in aqueous solutions at 25°C</i>
1.67	<i>Fluorapatite</i> (FA or FAp)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	120	~ 0.0002	7 – 12
1.67	<i>Oxyapatite</i> (OA, OAp or OXA)[f]	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ O	~ 69	~ 0.087	[a]
2	<i>Tetracalcium phosphate</i> (TTCP or TetCP), mineral <i>hilgenstockite</i>	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	38 – 44	~ 0.0007	[a]

Sumber :Dorozhkin (2010)

[a] Senyawa ini tidak dapat diendapkan dari larutan

[b] Tidak dapat diukur secara tepat . Namun, ditemukan nilai berikut: 25.7±0.1 (pH = 7.40), 29.9±0.1 (pH = 6.00), 32.7±0.1 (pH = 5.28). Perbandingan batas-batas pemutusan dalam penyangga asam: ACP >> α-TCP >> β-TCP > CDHA >> HA > FA

[c] Stabil pada suhu diatas 100°C

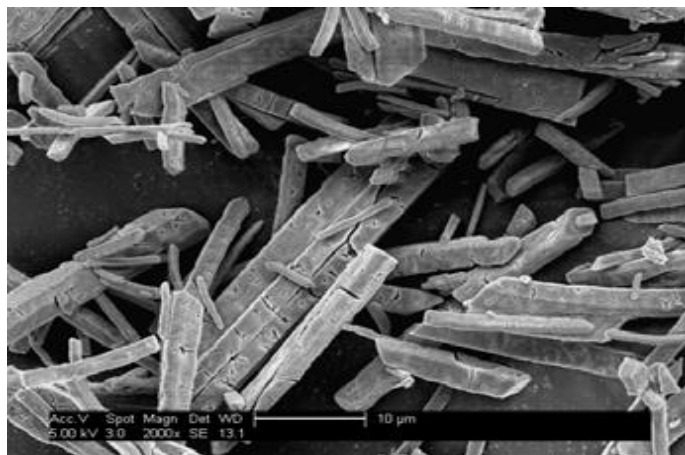
[d] Selalu Metastabil

[e] Terkadang, disebut“*precipitated* HA (PHA)”

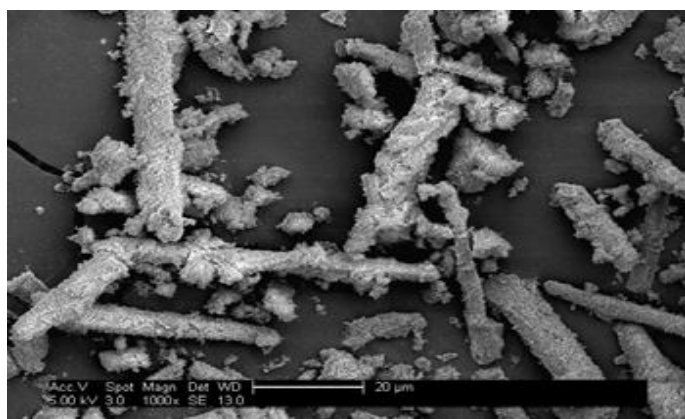
[f] Keberadaan dari OA masih dipertanyakan

Penggunaan presipitat pada umumnya digunakan sebagai bahan baku pupuk namun, banyak jurnal juga mengatakan mineral diatas dapat digunakan untuk keperluan medis.

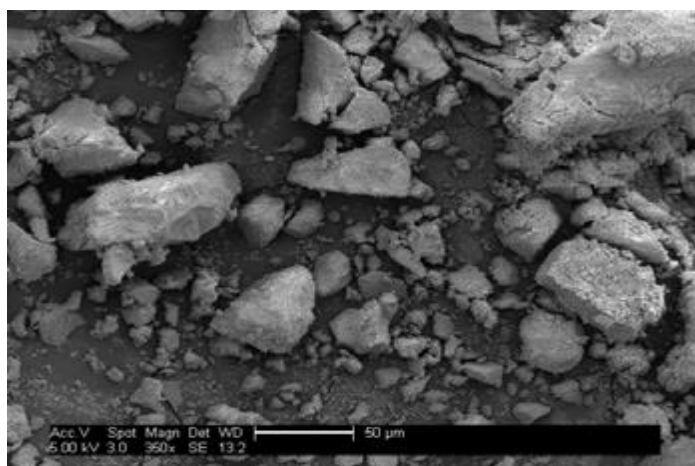
Berdasarkan hasil eksperimen Le Corre (2005) membuktikan bahwa kalsium memiliki pengaruh negatif terhadap struktur dan *particle size* dari *struvite* dengan perbandingan rasio [Mg²⁺]:[Ca²⁺] 1:0, 2:1, 1:1, dan 1:2. Hasil eksperimen ditunjukkan dengan perubahan struktur dan morfologi kristal yang dibuktikan pada Gambar 2.5 sampai Gambar 2.8



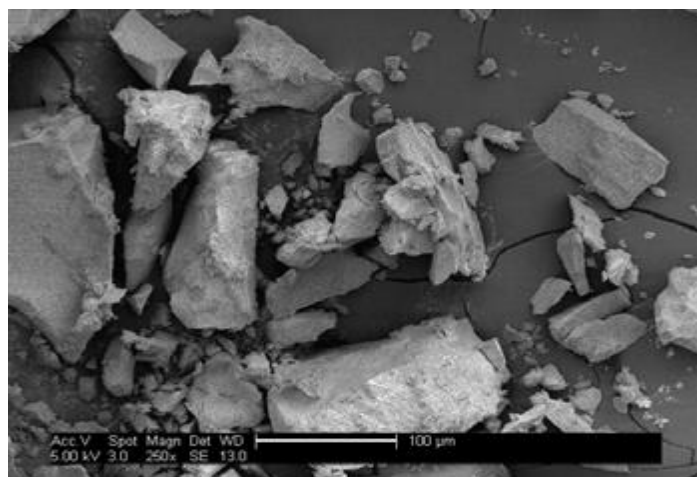
Gambar 2.5 Perbandingan Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0 (Le Corre, 2005)



Gambar 2.6 Perbandingan Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 2:1 (Le Corre, 2005)



Gambar 2.7 Perbandingan Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:1 (Le Corre, 2005)



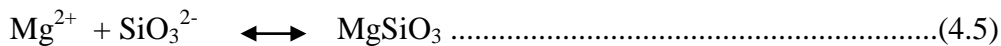
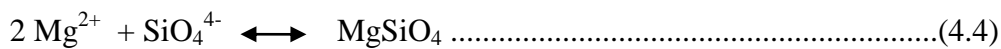
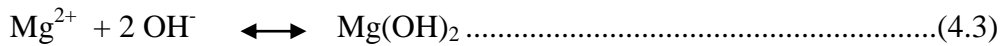
Gambar 2.8 Perbandingan Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:2 (Le Corre, 2005)

Berdasarkan hasil eksperimen Le Corre, (2005) adanya perubahan struktur dan morfologi kristal seiring dengan penambahan rasio kalsium terhadap magnesium. Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:2 terbentuk kristal amorf dengan berbagai bentuk yang tidak beraturan seperti pada Gambar 2.8. hal tersebut menunjukkan adanya pengaruh negatif kalsium terhadap bentuk dan struktur kristal *struvite*.

Ion pengganggu selain ion kalsium juga terdapat ion florida juga dapat mempengaruhi terbentuknya *struvite* dan mengurangi *removal* amonium dan fosfat namun tidak signifikan (Warmadewanthi dan Liu, 2009). Berdasarkan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh (Fitriana, 2016) menyatakan bahwa adanya ion florida dalam proses presipitasi *struvite* yaitu akan membentuk mineral $MgF_2(s)$. Ion fosfat dan amonium akan berkompetisi dengan ion florida untuk berikatan dengan magnesium. Suguna *et al.* (2012) menyatakan bahwa semakin banyak kandungan florida dalam larutan maka permukaan kristal *struvite* akan semakin cacat. Ion pengotor seperti florida akan mempengaruhi laju pertumbuhan kristal. Laju pertumbuhan akan terhambat karena ion tersebut memblokir bagian pertumbuhan kristal yang aktif (Jones, 2012).

Ion pengotor lainnya seperti silika yang mempengaruhi pembentukan kristal *struvite* menjadikan ukuran lebih kecil, homogenitas yang lebih rendah, menghasilkan bentuk geometris kristal *struvite* menjadi beragam sehingga menjadi bentuk yang cacat tidak beraturan (Kozik, *et al.*, 2014).

Hal tersebut dikarenakan SiO_2^- dalam air lebih cenderung terikat oleh ion Mg^{2+} dengan reaksi kimia sebagai berikut (Chen *et al.*, 2006 dan Zeng *et al.*, 2007) :



Persamaan tersebut menunjukkan bahwa presipitasi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dapat mengikat silika dengan menggunakan magnesium berupa MgCl_2 yang lebih efektif atau lebih cepat mengikat silika daripada MgO (Zeng *et al.*, 2007).

2.6 Penelitian Terdahulu

Penelitian mengenai presipitasi *struvite* telah dilakukan oleh beberapa peneliti dari berbagai negara dan jenis limbah industri, diantaranya :

1. Penelitian yang dilakukan oleh Liet *al.*(1999) menggunakan lindi yang terkumpul pada WENT *landfill*, Hongkong, P.R China, dengan menggunakan pengendapan bahan kimia. Penelitiannya menggunakan 3 kombinasi bahan kimia yaitu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO} + 85\% \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, mendapatkan keadaan optimum pada pH 8,64 dengan *removal* efisiensi dari amonium sebesar 98,8% dan perbandingan molar rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:1:1 pada kombinasi bahan $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Dua kombinasi lainnya yaitu $\text{MgO} + 85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ dan $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dapat meminimisasi salinitas setelah pengendapan, namun kurang efisien untuk penyisihan amonium.
2. Penelitian yang dilakukan oleh Diwani *et al.*(2007) menggunakan air limbah industri. Penelitian tersebut mendapatkan keadaan optimum sekitar pH 9,6 dengan *removal* efisiensi amonium 91% dan perbandingan molar rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,06:0,6:1.
3. Penelitian yang dilakukan oleh Kim *et al.* (2007^a) yang menggunakan lindi dari *landfill* perkotaan di Cheongju, Korea. Keadaan optimum terbentuknya mineral MAP pada pH 9 dengan *removal* efisiensi amonium sebesar 90% dan perbandingan molar rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:1,2:1,2.

4. Penelitian yang dilakukan oleh Yetilmezsoy, K. *et al.* (2009) menggunakan limbah pupuk organik. Penelitian tersebut terjadi secara optimum pada pH 9 dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:1:1 dengan *removal* amonium 85,4%.
5. Penelitian yang dilakukan oleh Zhanget *al.* (2009) menggunakan lindi *landfill* di Jiangsu, P.R China, mendapatkan keadaan optimum antara pH 9 sampai pH 9,5 dengan *removal* efisiensi dari 79,2% menjadi 85,5% dan perbandingan molar rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,15:1:1.
6. Penelitian yang dilakukan oleh Khai dan Trang (2012) menggunakan lindi *landfill* di Nam Son, Hanoi, mendapatkan keadaan optimum sekitar pH 9,5 dengan *removal* efisiensi 80,6% amonium dan 82,7% fosfat dan perbandingan molar rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,15:1:1.
7. Penelitian dilakukan oleh Pratama (2015) menggunakan limbah PT Petrokimia Gresik, mendapatkan keadaan optimum pH 8,5 dengan *removal* efisiensi 30,74% amonium dan 99,75% fosfat serta dengan molar rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 2:1:1.
8. Penelitian Warmadewanthi dan Liu (2008) presipitasi *struvite* terjadi secara optimal pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 2,5:15:1 dan pH 9. Total 33,5% amonium dan 92,5% fosfat dapat disisihkan dengan kecepatan pengadukan 200 rpm.

2.7 Software Visual MINTEQ

Visual MINTEQ adalah sebuah program komputer tentang kesetimbangan kimia yang memiliki *database* termodinamika yang luas. Program ini memungkinkan untuk perhitungan kelarutan serta perhitungan kesetimbangan fase padat dan mineral terlarut dalam larutan (Gustafsson, 2005). Program ini adalah versi Windows MINTEQA2 yang pada awalnya dikembangkan oleh *US Environmental Protection Agency*.

Software Visual MINTEQ v3.0 menyajikan tabel spesies yaitu sebuah tabel yang meliputi informasi mengenai stoikiometri, log K dan entalpi reaksi masing-masing spesies yang akan dimasukkan dalam *database*. Tabel tersebut tidak termasuk spesies permukaan atau spesies dari model kompleksisasi organik. Selain tabel spesies, Visual MINTEQ v3.0 menyajikan saturasi indeks untuk

mineral dalam masalah *removal* atau penyisihan konsentrasi. Permodelan ini dapat digunakan untuk mengetahui indeks kejenuhan mineral yang berbeda yang tercantum dalam file outputnya (Gustafsson, 2005).

Aplikasi ini merupakan aplikasi perangkat lunak kesetimbangan kimia yang paling sering digunakan di kalangan peneliti karena mudah penggunaan dan kuat serta valid untuk masalah kesetimbangan kimia. Berdasarkan penelitian Jaremalm, *et.al* (2013) Visual MINTEQ v3.0 digunakan untuk memodelkan indeks saturasi untuk presipitasi *barite* (BaSO). Hasil permodelan tersebut dapat diketahui indeks saturasi paling banyak ditemukan adalah sulfat dan karbonat dari Ba, Sr, dan Ca yang telah dimasukkan dalam *database* Visual MINTEQ, sehingga pengendapan *barite* (BaSO) tidak terjadi dengan baik karena diketahui terdapat ion-ion tersebut.

Penelitian Gomez (2013) menggunakan Visual MINTEQ v3.0 untuk mengetahui pengaruh konsentrasi sulfida terhadap presipitasi logam dengan teknologi *inversed fluidized bed*. Data yang dimasukkan adalah konsentrasi, kelarutan (Ksp), dan konstanta keseimbangan dari sulfida yang outputnya adalah jenis-jenis logam yang terbentuk dalam endapan atau presipitat. Hasil dari permodelan tersebut akan dibandingkan dengan eksperimen yang telah dilakukan.

Berdasarkan Fitriana (2016), *software* Visual MINTEQ v3.0 digunakan untuk memprediksi rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ dan pH yang potensial terjadi untuk presipitasi *struvite* sebelum dilakukan eksperimen. Input data yang dimasukkan adalah nilai pH sampel limbah, kelarutan, dan konsentrasi masing-masing parameter kimia. Hasil permodelan dari Visual MINTEQ dibandingkan dengan hasil eksperimen.

Manfaat dari *software* Visual MINTEQ ini adalah untuk menghitung spesies ion anorganik dan kompleks yang terdapat di perairan, mengevaluasi efek melarutkan atau mempercepat fase padat dalam kimia air. Selain itu, *software* ini digunakan untuk menganalisis spesiasi kesetimbangan pasangan redoks secara umum dan memprediksi ikatan ion dan senyawa yang terbentuk berupa endapan atau presipitat. Visual MINTEQ dikembangkan terutama untuk perhitungan kesetimbangan ion anorganik dan melacak logam di perairan (Gustafsson, 2013).

Kekurangan dari *software* Visual MINTEQ adalah aplikasi ini tidak dapat digunakan dalam prediksi seberapa besar tingkat pencemar logam berat dari sumber kontaminan ke badan air. Visual MINTEQ hanya memprediksi komposisi kimia dalam satu titik tunggal. Kekurangan yang lain adalah Visual MINTEQ tidak dapat menghitung partisi senyawa organik dan masalah untuk lingkungan yang memiliki tekanan tinggi atau temperatur yang tinggi seperti dalam formasi geologi yang mendalam (Gustafsson, 2013).

BAB 3

METODE PENELITIAN

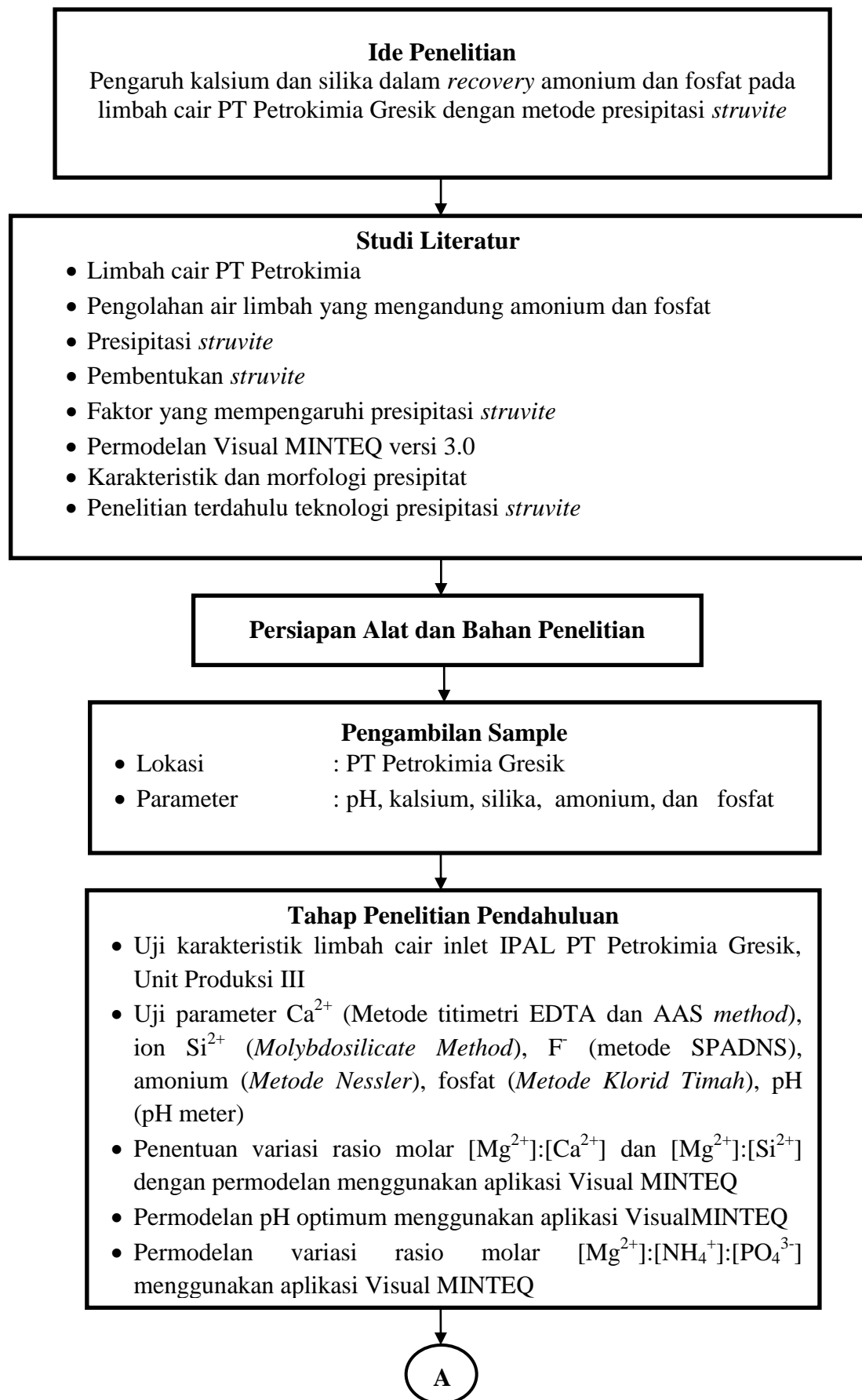
Metode penelitian merupakan rangkaian kegiatan dalam pelaksanaan penelitian. Penelitian ini bertujuan menentukan pengaruh kalsium dan silika yang mempengaruhi pembentukan endapan *struvite* pada limbah cair PT Petrokimia Gresik, menentukan pH optimum dalam presipitasi *struvite* pada limbah cair PT Petrokimia Gresik, dan menentukan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ yang optimum dalam presipitasi *struvite* pada limbah cair PT Petrokimia Gresik.

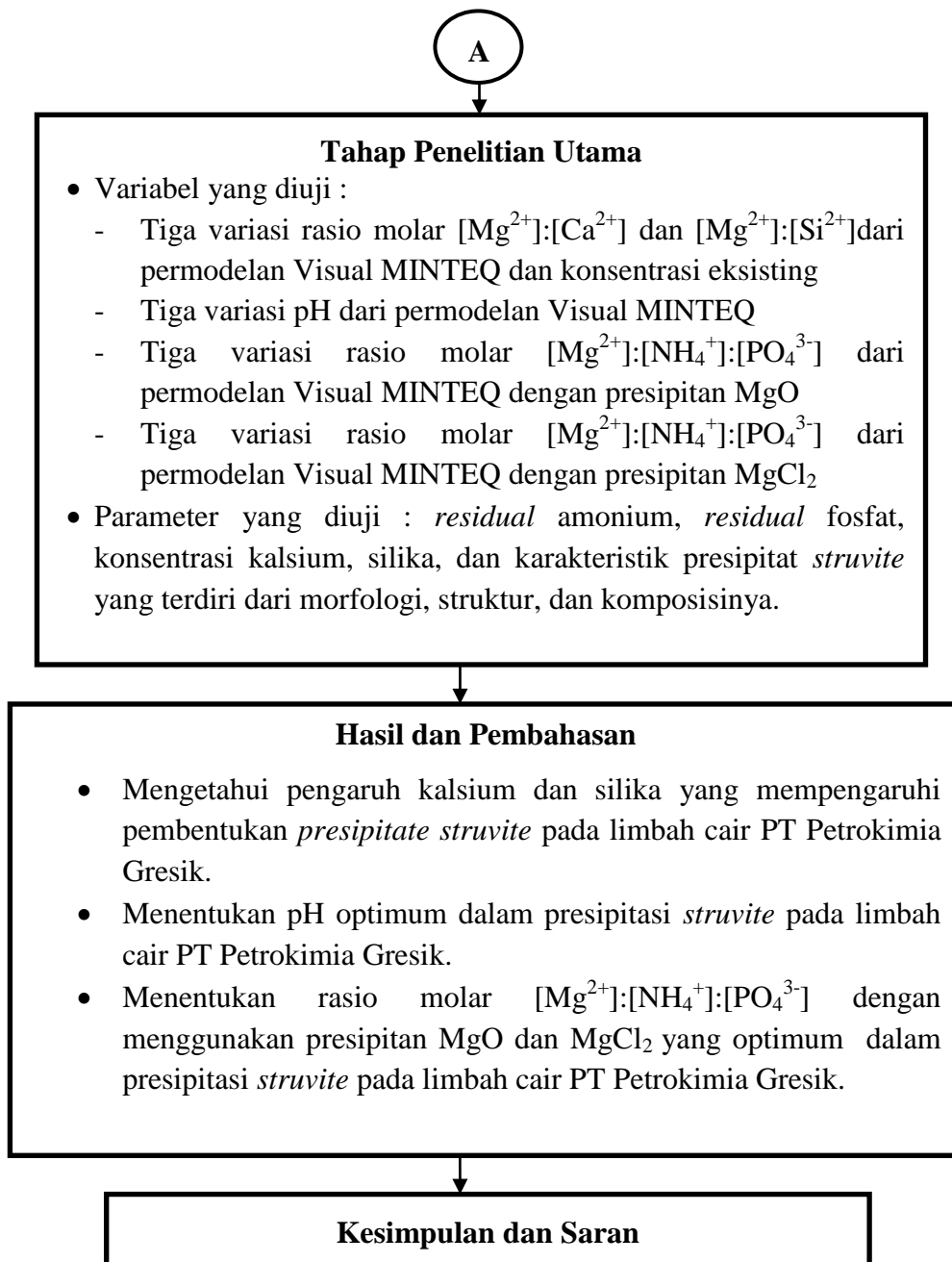
Metode penelitian dibuat dengan tujuan mempermudah pelaksanaan pengerjaan tesis yang berisi rancangan alur penelitian, hal tersebut dilakukan agar tujuan dari penelitian dapat tercapai.

3.1 Kerangka Penelitian

Kerangka penelitian merupakan kerangka acuan yang berisi rangkaian pokok kegiatan yang akan dilakukan dalam penelitian ini. Kerangka penelitian diharapkan dapat mempermudah proses pengerjaan penelitian agar konsisten dengan tujuan dan rumusan yang telah direncanakan.

Penelitian ini akan menguji *residual* amonium, *residual* fosfat, konsentrasi kalsium dan silika serta karakteristik presipitat dari proses presipitasi *struvite*. Selain itu diperlukan pengujian karakteristik awal limbah yang akan diolah dengan teknologi presipitasi *struvite*. Penelitian dilakukan dalam skala laboratorium yang dilakukan di Laboratorium Teknik Lingkungan ITS Surabaya dan Laboratorium Pusat UNDIP Semarang. Kerangka alur penelitian dapat dilihat pada Gambar 3.1.





Gambar 3.1 Kerangka Penelitian

3.2 Ide Penelitian

Menurut Pratama (2015), limbah cair PT Petrokimia yang belum diolah mengandung amonium dan fosfat yang tinggi dengan kandungan amonium sebesar 1724,61 mg/L, sedangkan fosfat sebesar 3826,16 mg/L. PT Petrokimia Gresik sudah melakukan pengolahan secara fisik dan kimia, namun pada kenyataan kandungan amonium dan fosfatnya masih tinggi. Konsentrasi amonium dan fosfat yang tinggi dapat menyebabkan terjadinya eutrofikasi. Eutrofikasi adalah kondisi dimana kadar nutrisi pada ekosistem berperan sangat tinggi yang menyebabkan *algae bloom* dan keadaan anoksik (Ferraira *et al.*, 2011).

Kandungan amonium dan fosfat dapat diturunkan melalui presipitasi kimiawi. Presipitasi kimiawi yang sering digunakan adalah presipitasi *struvite*. Presipitasi ini akan menghasilkan senyawa *struvite*. *Struvite* dapat digunakan sebagai sumber N, Mg^{2+} , dan P yang sangat efektif untuk tanaman dan dapat digunakan sebagai pupuk *slow release* pada tingkat aplikasi yang tinggi tanpa merusak akar tanaman. Pembentukan *struvite* dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya konsentrasi ion pengganggu, pH, dan rasio molar (Kumar dan Pal, 2013). Berdasarkan faktor-faktor tersebut, penelitian ini akan menggunakan variabel ketiganya untuk mengetahui pengaruh dari masing-masing faktor tersebut.

3.3 Studi Literatur

Studi literatur bertujuan untuk memperkuat ide penelitian dan meningkatkan wawasan pemahaman yang berkaitan dengan penelitian ini. Studi literatur yang akan digunakan berupa jurnal penelitian baik nasional maupun internasional, peraturan, *text book*, laporan kerja praktek, tugas akhir, tesis, disertasi, website, *paper*, serta makalah seminar yang mendukung dalam penelitian ini.

Literatur yang diperlukan antara lain karakteristik limbah cair PT Petrokimia Gresik, presipitasi kimia, presipitasi *struvite*, pembentukan *struvite*, faktor-faktor yang mempengaruhi proses presipitasi *struvite*, permodelan Visual

MINTEQ, karakteristik dan morfologi *struvite*, dan penelitian terdahulu yang terkait presipitasi *struvite*.

3.4 Pelaksanaan Penelitian

3.4.1 Persiapan Alat dan Bahan

A Instrumen yang digunakan

- 1) pH meter untuk mengukur parameter pH
- 2) AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*) untuk mengukur parameter ion Ca^+
- 3) Spektrofotometer untuk menguji ion PO_4^{3-} , NH_4^+ , Si^{2+} , dan F^-
- 4) Neraca analitik digunakan untuk mengukur berat kering kertas saring, berat presipitan dan berat presipitat sebelum diuji karakteristiknya.
- 5) Desikator digunakan untuk mengeringkan padatan
- 6) Instrumen dari luar berasal dari Laboratorium Pusat UNDIP Semarang antara lain; *Scanning Electron Microscopy-Energy Diffraction X-ray* (SEM-EDX) (ZEISS EVO® MA 10), digunakan untuk menentukan karakteristik morfologi serta mikroanalisis unsur pembentuk presipitat (*struvite*) yang diambil dari hasil optimum penelitian.

B Alat

- 1) Kuvet digunakan untuk menempatkan larutan tembus pandang yang akan diukur absorbansinya pada instrumen peralatan spektrofotometer
- 2) Kertas saring digunakan untuk memisahkan partikel suspensi dengan cairan, atau untuk memisahkan antara zat terlarut dengan zat padat.
- 3) Corong kaca digunakan untuk memasukkan larutan atau memindahkan larutan dari suatu tempat ketempat yang lain dan digunakan pula untuk proses penyaringan setelah diberi kertas saring pada bagian atas.
- 4) Pipet ukur digunakan untuk memindahkan larutan atau cairan kedalam suatu wadah dengan berbagai ukuran volume.
- 5) Pipet tetes digunakan untuk membantu memindahkan cairan dari wadah yang satu ke wadah yang lain dalam jumlah yang sangat kecil yaitu setetes-tetes.

- 6) Pipet volume digunakan untuk mengambil larutan dengan volume tertentu yang hanya memiliki satu ukuran volume.
- 7) Propipet digunakan untuk membantu pipet menghisap/menyedot larutan.
- 8) Labu ukur digunakan untuk pengenceran larutan sampai dengan volume tertentu dan bisa digunakan untuk menyiapkan larutan dalam kimia analitik yang konsentrasi dan jumlahnya diketahui dengan pasti.
- 9) Gelas ukur digunakan untuk mengukur volume larutan 10 ml hingga 25 ml
- 10) Spatula plastik dan logam digunakan untuk mengambil bahan-bahan kimia dalam bentuk padatan.
- 11) Jar test digunakan untuk pengadukan (menghomogenkan) larutan.

C Bahan

- 1) Air limbah dari inlet IPAL dan Unit Produksi III PT Petrokimia Gresik
Limbah cair digunakan sebagai sumber amonium dan fosfat dalam proses presipitasi. Limbah cair yang diambil merupakan limbah cair pabrik III merupakan limbah yang akan digunakan sebagai sumber fosfat
- 2) MgO dan MgCl_2
 MgO dan MgCl_2 digunakan sebagai presipitan (sumber magnesium) dalam proses presipitasi. MgO dipilih karena memiliki harga yang terjangkau, dan sesuai dengan karakteristik air limbah, sedangkan untuk presipitan MgCl_2 memiliki kelarutan yang paling tinggi dan mereduksi fosfat yang baik (Zeng dan Li, 2006).
- 3) SiO_2 bubuk sebagai sumber ion Si^{2+} untuk variasi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$.
- 4) Ca(OH)_2 digunakan sebagai sumber ion Ca^{2+} untuk variasi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$.
- 5) H_2SO_4 4N dan *caustic soda* kristal, digunakan untuk mengatur variasi pH yang diinginkan.
- 6) Kertas saring (Watman) digunakan untuk menyaring presipitat yang terbentuk sebelum diuji karakteristiknya. Kertas saring terlebih dahulu

ditimbang dengan metode gravimetri (APHA, 1980) untuk mendapatkan berat konstan.

- 7) Aquades digunakan sebagai pelarut dan blanko dalam analisa karakteristik air limbah.
- 8) Bahan penunjang lain berupa reagen uji karakteristik sesuai dengan *standard method* dalam APHA (2005).

3.4.2 Penelitian Pendahuluan

Penelitian pendahuluan pada penelitian ini terdiri dari uji karakteristik limbah cair dari inlet IPAL (Point L) dan Unit Produksi III PT Petrokimia Gresik. Limbah cair dari Unit Produksi III merupakan sumber limbah fosfat untuk dicampurkan dengan limbah cair dari inlet IPAL (Point L) untuk mendapatkan rasio molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ yang diinginkan yaitu 1:1. Tahap selanjutnya yaitu prediksi variasi pH, rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$, $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$, dan $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$.

1. Uji Karakteristik Limbah Cair dari Inlet IPAL (Point L) dan Unit Produksi III PT Petrokimia Gresik

Teknik sampling pengambilan limbah menggunakan teknik sampling sesaat (*grab*) yaitu air limbah yang diambil sesaat pada satu lokasi tersebut. Lokasi pengambilan sampel limbah di inlet IPAL (Point L) dengan titik sampling yang sudah ditentukan dari pihak PT Petrokimia Gresik. Pengambilan sampel limbah cair Unit Produksi III di bak ekualisasi. Parameter yang akan diuji pada sampel air limbah adalah pH, kadar amonium, kadar fosfat, kalsium, silika, florida dan kekeruhan.

Hasil uji karakteristik limbah cair dari inlet IPAL (Point L) PT Petrokimia Gresik terdapat pada Tabel 3.1 dan karakteristik limbah cair dari Unit Produksi III pada Tabel 3.1

Tabel 3.1 Karakteristik Limbah Cair Inlet IPAL (Point L) PT Petrokimia Gresik

Parameter	Metode	Hasil	Satuan
pH	SNI 06-6989.11-2004	9,33	-
Magnesium	AAS	1,92	mg/L
Fosfat	Klorid timah	1965,957	mg/L
Amonium	<i>Nessler</i>	2031,25	mg/L
Silika	<i>Molybdosilicate Method</i>	52,34	mg/L
Kalsium	AAS	4,8	mg/L
Florida	SPADNS	14,33	mg/L
Kekeruhan	<i>Turbidity meter</i>	280	NTU

Tabel 3.1 menunjukkan bahwa limbah cair dari inlet IPAL (Point L) memiliki konsentrasi amonium dan fosfat yang tinggi yaitu 2031,25 mg/L dan 1965,957 mg/L yang masih melebihi standar baku mutu internal limbah cair Outlet Effluent Treatment PT Petrokimia Gresik yang dikeluarkan oleh Departemen Lingkungan dan K3 yang tercantum pada Tabel 3.2

Tabel 3.2 Standar Baku Mutu Limbah Cair *Outlet Effluent Treatment*

Parameter	Satuan	Batasan	
		<i>Neutralized Water</i>	<i>Treated Water</i>
pH	-	6,5-8,5	6,5-8,5
Fosfat (PO_4^{3-})	mg/L	50	5
TSS	mg/L	-	120
Florida (F)	mg/L	110	10

Sumber : Octarina dan Yunanda, 2015

Standar baku mutu internal PT Petrokimia Gresik ini didasarkan pada Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No. Kep-10/MENLH/10/1995 tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri dan Surat Menteri Lingkungan Hidup Republik Indonesia No. B-2079/MENLH.04/2004 tentang Penetapan Baku Mutu Air Limbah Bagi Kompleks Industri Pupuk. Terdapat dua jenis air hasil olahan dalam *Effluent Treatment*, yaitu air ternetralisasi atau *neutralized water* (NW) dan air terolah atau *treated water* (TW).

Berdasarkan Tabel 3.2 dapat diketahui bahwa parameter pH dan fosfat melebihi baku mutu sehingga dilakukan pengolahan menggunakan presipitasi *struvite* yang dilakukan dalam penelitian ini. Tabel 3.1 menunjukkan bahwa rasio molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:0,183, sehingga dalam penelitian ini ditambahkan sumber fosfat dari limbah cair Unit Produksi III PT Petrokimia Gresik untuk mencapai rasio molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:1.

Hasil uji karakteristik limbah cair Unit Produksi III PT Petrokimia Gresik dapat dilihat pada Tabel 3.3.

Tabel 3.3 Karakteristik Limbah Cair dari Unit Produksi III PT Petrokimia Gresik

Parameter	Metode	Hasil	Satuan
pH	SNI 06-6989.11-2004	2,8	-
Magnesium	AAS	216	mg/L
Fosfat	Klorid timah	6514,894	mg/L
Amonium	<i>Nessler</i>	0,45	mg/L
Silika	<i>Molybdosilicate Method</i>	31	mg/L
Kalsium	AAS	1060	mg/L
Florida	SPADNS	1,526	mg/L
Kekeruhan	<i>Turbidity meter</i>	10,7	NTU

Sumber fosfat yang digunakan adalah sebesar 6514,894 mg/L yang akan dicampurkan dengan limbah cair inlet IPAL (Point L) PT Petrokimia Gresik untuk dijadikan sebagai limbah cair pengolahan pada penelitian ini. Pencampuran limbah cair inlet IPAL (Point L) dan Unit Produksi III berdasarkan pada nilai konsentrasi fosfat. Konsentrasi fosfat yang ditambahkan dari Unit Produksi III mengacu pada kadar konsentrasi amonium eksisting pada air limbah inlet IPAL (Point L). Berdasarkan hasil perhitungan kebutuhan fosfat (terlampir pada Lampiran A. Perhitungan), untuk mencapai rasio molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ yang diinginkan maka dibutuhkan limbah inlet IPAL (Point L) sebanyak 12,08 L dan limbah Unit Produksi III sebesar 17,195 L untuk mencapai volume limbah sebanyak 30 L. Penelitian ini membutuhkan limbah cair pengolahan sebanyak 30 L yaitu 15 L untuk pengolahan menggunakan presipitan MgO dan 15 L menggunakan presipitan MgCl_2 .

Karakteristik limbah cair pengolahan (limbah campuran antara limbah cair inlet IPAL (Point L) dan Unit Produksi III) yang akan digunakan dalam penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 3.4.

Tabel 3.4 Karakteristik Limbah Cair Pengolahan

Parameter	Metode	Hasil	Satuan
pH	SNI 06-6989.11-2004	3,93	-
Magnesium	AAS	422,4	mg/L
Fosfat	Klorid timah	4263,83	mg/L
Amonium	<i>Nessler</i>	859,375	mg/L
Silika	<i>Molybdosilicate Method</i>	87,65	mg/L
Kalsium	Titrimetri EDTA	576	mg/L
Florida	SPADNS	1,28	mg/L
Kekeruhan	<i>Turbidity meter</i>	59,7	NTU

Hasil pencampuran limbah cair inlet IPAL (Point L) dan Unit Produksi III didapatkan konsentrasi fosfat dan amonium sebesar 4263,83 mg/L dan 859,375 mg/L dengan perbandingan rasio molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:1,06.

2. Prediksi variasi pH dan Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$

Prediksi nilai pH, dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ dilakukan dengan menggunakan aplikasi Visual MINTEQ (*version 3.0*) (*US Environmental Protection Agency*) dengan cara memasukkan variasi nilai pH serta karakteristik eksisting air limbah. Karakteristik limbah yang dimaksud adalah karakteristik limbah cair pengolahan yang digunakan dalam penelitian ini. Nilai variasi pH antara 7 – 10 dengan kenaikan pH 0,5. Data tersebut diinput ke dalam Visual MINTEQ kemudian diambil 3 variasi nilai hasil optimum sebagai variabelnya. Penentuan rasio molar diambil 3 nilai hasil optimum antara rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ dengan perbandingan 1:1:1 hingga 5:1:1 dengan kenaikan molar Mg^{2+} sebesar 1. Prediksi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ dan $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ dengan memasukkan nilai konsentrasi kalsium eksisting dan silika. Rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ dan $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ masing-masing dengan perbandingan 1:0,1 hingga 1:0,5 dengan kenaikan molar 0,1, kemudian data diinput di Visual MINTEQ dan

dipilih 3 variasi optimum. Sedangkan untuk gradien kecepatan pengadukan yang akan diaplikasikan mengacu pada penelitian sebelumnya yaitu menggunakan kecepatan 158 rpm dan lama waktu pengadukan 60 menit atau setara dengan $G \cdot t_d 10^6$. Penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Fitriana (2016) memvariasikan kecepatan sebesar 100 rpm, 158 rpm, dan 207 rpm. Hasil optimum dari penelitian tersebut adalah kecepatan 158 rpm dengan efisiensi *removal* fosfat dan amonium mampu mencapai 90%, sehingga menjadi dasar penelitian ini menggunakan kecepatan 158 rpm dan waktu pengadukan 60 menit atau setara dengan $G \cdot t_d 10^6$.

Variasi pH yang dipilih yaitu dari pH optimum hasil permodelan aplikasi Visual MINTEQ. Pengaturan pH dilakukan dengan penambahan *caustic soda* kristal atau H_2SO_4 4N

Variasi rasio molar $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ dan $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ terdiri dari 3 hasil variasi optimum hasil permodelan aplikasi Visual MINTEQ pada penelitian pendahuluan. Variabel ini memvariasikan konsentrasi ion Ca^{2+} dan Si^{2+} , karena berdasarkan penelitian sebelumnya ion tersebut dapat mengganggu pembentukan kristal *struvite* dengan *range* konsentrasi pada lapangan sebesar ± 1000 mg/l. Sehingga pada saat memasukkan data pada aplikasi Visual MINTEQ maka inputnya adalah 1:x yang menggambarkan variasi rasio molar Ca^{2+} dan Si^{2+} .

Variasi rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ terdiri dari tiga variasi optimum hasil permodelan aplikasi Visual MINTEQ. Penambahan magnesium mengacu pada kadar amonium, sedangkan fosfat mengacu pada amonium eksisting pada air limbah pengolahan penelitian. Penambahan magnesium berasal dari MgO dan $MgCl_2$, sedangkan sumber fosfat berasal dari air limbah Unit Produksi III PT Petrokimia Gresik. Penelitian ini hanya memvariasikan magnesium karena berdasarkan penelitian Zulkarnain, (2016) jika rasio magnesium ditingkatkan, jumlah Mg^{2+} yang berikatan dengan PO_4^{3-} lebih banyak sehingga kemampuan *removal* fosfat semakin tinggi yang artinya semakin banyak pula fosfat yang terikat menjadi *struvite*.

Variasi penelitian di jelaskan pada Tabel 3.5.

Tabel 3.5 Variasi Penelitian Menggunakan Presipitan MgO

pH	Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$	Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}];[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$		
		D	E	F
1	A	8AD	8AE	8AF
	B	8BD	8BE	8BF
	C	8CD	8CE	8CF
2	A	9AD	9AE	9AF
	B	9BD	9BE	9BF
	C	9CD	9CE	9CF
3	A	10AD	10AE	10AF
	B	10BD	10BE	10BE
	C	10CD	10CE	10BF

Keterangan :

1,2,3 = berturut-turut pH 8, 9, dan 10

A,B, dan C = variasi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:1:1, 2:1:1, dan 3:1:1

D, E, dan F = variasi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}];[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,1, 1:0,2, dan 1:0,3

Tabel 3.6 Variasi Penelitian Menggunakan Presipitan MgCl_2

pH	Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$	Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}];[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$		
		G	H	I
1	D	8DG	8DH	8DI
	E	8EG	8EH	8EI
	F	8FG	8FH	8FI
2	D	9DG	9DH	9DI
	E	9EG	9EH	9EI
	F	9FG	9FH	9FI
3	D	10DG	10DH	10DI
	E	10EG	10EH	10EI
	F	10FG	10FH	10FI

Keterangan :

1,2,3 = berturut-turut pH 8, 9, dan 10

A,B, dan C = variasi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:1:1, 2:1:1, dan 3:1:1

D, E, dan F = variasi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}];[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,1, 1:0,2, dan 1:0,3

Berdasarkan Tabel 3.5. dan Tabel 3.6. variasi penelitian menggunakan presipitan MgO dan MgCl₂ maka sampel yang dibutuhkan sebanyak 54 sampel yaitu 27 sampel dari variasi penelitian menggunakan presipitan MgO dan 27 sampel lainnya menggunakan presipitan MgCl₂. Penelitian ini membutuhkan kontrol yaitu limbah PT Petrokimia Gresik tidak ditambahkan Mg dan tidak ditambahkan ion pengganggu (limbah eksisting). Limbah tersebut dikondisikan seperti kondisi variasi pH yang ditentukan. Limbah tersebut hanya dihomogenkan saat kontrol pH.

3.4.3 Penelitian Utama

Penelitian utama pada penelitian ini terdiri dari pelaksanaan penelitian dan pengukuran parameter yang akan diuji. Penjelasan dari tiap-tiap tahap tersebut adalah sebagai berikut.

A. Pelaksanaan penelitian

Proses presipitasi dilakukan secara *batch*. Larutan MgO ditambahkan dalam *beaker glass* berisi 0,5 L air limbah sesuai dengan variasi rasio molar yang sudah ditetapkan, begitu pula perlakuan menggunakan presipitan MgCl₂. Larutan pH diatur dengan menambahkan *caustic soda* kristal atau H₂SO₄ 4N dan dihomogenasi. Kemudian larutan tersebut diaduk menggunakan *jartest* dengan kecepatan 158 rpm selama 60 menit. Pengadukan ini dilanjutkan dengan proses sedimentasi selama 30 menit.

Proses presipitasi *struvite* dengan perbandingan rasio molar [Mg²⁺]:[Ca²⁺] dengan menggunakan sumber kalsium menggunakan kalsium hidroksida (Ca(OH)₂) sesuai dengan variasi [Mg²⁺]:[Ca²⁺] yang ditetapkan. Presipitasi *struvite* dengan perbandingan rasio molar [Mg²⁺]:[Si²⁺] menggunakan SiO₂ bubuk sebagai sumber ion Si²⁺ untuk mendapatkan variasi rasio yang ditetapkan. Sebelum dicampurkan pada limbah cair pengolahan, SiO₂ bubuk dilarutkan terlebih dahulu dalam HF (*Hydrogen Fluoride*) agar dapat larut dalam air pengolahan dengan persamaan rekasi kimia sebagai berikut.



B. Pengukuran Parameter Uji

Parameter yang akan diuji adalah pH, kadar amonium, kadar fosfat, Si^{2+} , Ca^{2+} , dan F^- . Pengukuran pH menggunakan pH meter, mengukur konsentrasi Ca^{2+} dengan AAS sesuai *standard method* APHA (1980), mengukur konsentrasi Si^{2+} dengan *Molybdosilicate Method*, sedangkan ion F^- menggunakan metode SPADNS. Pengukuran *amonium* dan *fosfat* menggunakan Metode *Nessler* dan Metode Klorid Timah. Karakteristik sampel yang diuji adalah pH yang diukur selama pengadukan. Parameter residual amonium, residual fosfat pada supernatan hasil sedimentasi.

Analisis presipitat yang akan dilakukan adalah analisa komposisi, morfologi, dan struktur. Analisa komposisi presipitat (*struvite*) dilakukan dengan langkah-langkah berikut ini. Presipitat dipisahkan dari supernatannya dengan cara penyaringan menggunakan kertas Watman saring kemudian dikeringkan pada suhu ruangan selama 48 jam (Warmadewanthi dan Liu, 2009^a) dan ditimbang hingga mendapatkan berat konstan. Pengeringan menggunakan oven dihindari karena dapat menyebabkan perubahan struktur presipitat akibat penguapan ikatan amonium maupun hidrat (Laconi *et al.*, 2010). Setengah dari presipitat ditambahkan 5 ml HNO_3 1N dan diecerkan hingga 1L. Larutan dihomogenkan menggunakan *magnetic stirrer* selama 60 menit, kemudian dianalisa kadar Mg, PO_4 , dan NH_4 .

Secara teoritis *pure struvite monohidrat* mengandung 90 mg/g amonium (Kruk *et al.*, 2014). Hal ini dikarenakan tidak satupun *impurity* mineral yang memiliki ikatan N dengan persamaan sebagai berikut.

$$\begin{aligned} \text{SP} &= \text{NH}_4\text{-N}_{\text{precipitate}} / \text{NH}_4\text{-N}_{\text{struvite theoretical}} \dots\dots\dots (3.1) \\ &= \text{NH}_4\text{-N}_{\text{precipitate}} / 90 \text{ (mg/g)} \end{aligned}$$

Dimana:

$\text{NH}_4\text{-N}_{\text{precipitate}}$ = kandungan amonium dalam presipitat (mg/g)

$\text{NH}_4\text{-N}_{\text{struvite}}$ = kandungan amonium teoritis dalam *struvite* murni 57,7 (mg/g)

Analisa morfologi presipitat dilakukan dengan menggunakan SEM-EDX. Analisa ini dilakukan oleh Laboratorium Material dan Metalurgi Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya dan Laboratorium Pusat Terpadu Universitas Diponegoro Semarang. Analisa SEM-EDX digunakan untuk menentukan karakteristik morfologi serta mikroanalisis unsur pembentuk presipitat.

3.5 Hasil dan Pembahasan

Data berasal dari penelitian pendahuluan dan penelitian utama. Output penelitian pendahuluan adalah :

1. Mengetahui karakteristik limbah cair PT Petrokimia Gresik
2. Variasi rasio molar nilai pH, rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$, rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ dan $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ menggunakan presipitan MgO dan MgCl_2 dari *software* Visual MINTEQ

Hasil penelitian pendahuluan akan digunakan sebagai perlakuan pada penelitian utama. Hasil penelitian utama ini akan dideskripsikan secara teoritis berdasarkan literatur. Output penelitian utama :

1. Pengaruh nilai pH, rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$, kalsium, dan silika menggunakan presipitan MgO dan MgCl_2 dalam *recovery* amonium dan fosfat.
2. Pengaruh nilai pH, rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$, kalsium, dan silika menggunakan presipitan MgO dan MgCl_2 terhadap karakteristik presipitat

3.6 Kesimpulan dan Saran

Kesimpulan berisi jawaban dari tujuan penelitian. Penarikan kesimpulan didasari oleh hasil analisa data dan pembahasan yang telah didapatkan. Saran yang diberikan dapat digunakan untuk penelitian selanjutnya. Selain untuk penelitian selanjutnya, saran diperuntukkan industri pupuk untuk merekomendasikan metode presipitasi *struvite* sebagai salah satu alternatif pengolahan limbah cair.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Penelitian Pendahuluan

4.1.1 Hasil Prediksi Variasi pH dan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$

Prediksi variasi pH dan rasio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ menggunakan aplikasi Visual MINTEQ 3.0. Prediksi variasi pH dilakukan dengan memasukkan nilai pH dengan rentang 7-10 dan rasio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ dengan tiap-tiap kenaikan 0,5. Input data yang dimasukkan adalah konsentrasi magnesium, amonium, dan fosfat sesuai dengan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ dengan rentang 1:1:1-5:1:1. Selain konsentrasi magnesium, amonium, dan fosfat, konsentrasi ion-ion pengganggu seperti kalsium, silika, dan florida juga dimasukkan dengan konsentrasi eksisting air limbah pengolahan dalam penelitian. Prediksi variasi pH dan rasio molar ditentukan dengan melihat konsentrasi ion yang terlarut (mol/L) dan prediksi endapan yang terbentuk. Hasil dari prediksi presipitat yang terbentuk akan dijadikan pertimbangan untuk menentukan variasi yang digunakan dalam penelitian. Konsentrasi ion terlarut yang dihasilkan dari permodelan akan dibandingkan dengan konsentrasi ion terlarut dari hasil penelitian untuk menentukan variasi yang paling optimum pada tahap penelitian utama.

Tabel 4.1 Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1:1:1

pH	Konsentrasi Ion Terlarut (mol/L)					
	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	NH_4^+	Ca^{2+}	H_4SiO_4	F^-
7	0,006758	0,019750	0,013330	0,000021	0,00044203	0,002249
7,5	0,000229	0,015003	0,024305	4,14E-06	0,00044205	0,007495
8	0,000078	0,013476	0,024155	1,83E-06	0,00044712	0,012079
8,5	2,80E-05	0,012738	0,024105	9,64E-07	0,00046384	0,014372
9	1,13E-05	0,012721	0,024088	6,79E-07	0,000517	0,014372
9,5	6,13E-06	0,012856	0,024222	6,47E-07	0,0006824	0,014372
10	1,27E-06	0,036276	0,047641	1,05E-06	0,0012484	0,014372

Tabel 4.2 Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:1:1

pH	Konsentrasi Ion Terlarut (mol/L)					
	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	NH_4^+	Ca^{2+}	H_4SiO_4	F^-
7	0,052964	0,001183	0,012504	7,74E-05	0,000432	0,002062
7,5	0,019647	0,000403	0,011753	3,02E-05	0,000420	0,001928
8	0,001931	0,000297	0,011662	5,22E-06	0,000381	0,003290
8,5	0,020507	0,044895	1,44E-24	0,007351	0,029934	0,000332
9	3,98E-05	0,002609	0,013977	5,26E-07	0,000436	0,014372
10	4,29E-06	0,015604	0,026971	7,83E-07	0,000115	0,014372

Tabel 4.3 Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:1:1

pH	Konsentrasi Ion Terlarut(mol/L)					
	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	NH_4^+	Ca^{2+}	H_4SiO_4	F^-
7	0,100120	0,001105	0,012402	0,000118	0,000423	0,002311
7,5	0,026039	0,000390	0,011736	3,64E-05	0,000348	0,001936
8	0,025271	0,000125	0,011476	2,75E-05	1,14E-05	0,001933
8,5	0,025176	4,30E-05	0,011398	2,05E-05	3,74E-07	0,001930
9	0,025152	1,76E-05	0,011377	1,41E-05	1,31E-08	0,001928
10	0,002101	1,51E-05	0,011383	7,48E-07	7,15E-10	0,002954

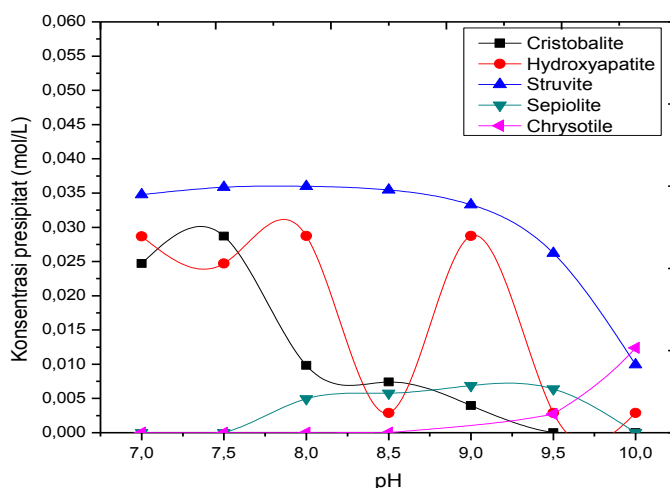
Tabel 4.4 Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 4:1:1

pH	Konsentrasi Ion Terlarut (mol/L)					
	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	NH_4^+	Ca^{2+}	H_4SiO_4	F^-
7	0,147290	0,001048	0,012326	0,00015	0,000413	0,002539
7,5	0,072871	0,000360	0,011684	7,26E-05	0,000107	0,002172
8	0,072487	0,000117	0,011451	5,58E-05	3,42E-06	0,002171
8,5	0,072409	4,04E-05	0,011383	4,21E-05	1,13E-07	0,002170
9	0,072392	1,63E-05	0,011367	2,92E-05	4,01E-09	0,002169
10	0,002104	1,51E-05	0,011383	7,49E-07	7,13E-10	0,002951

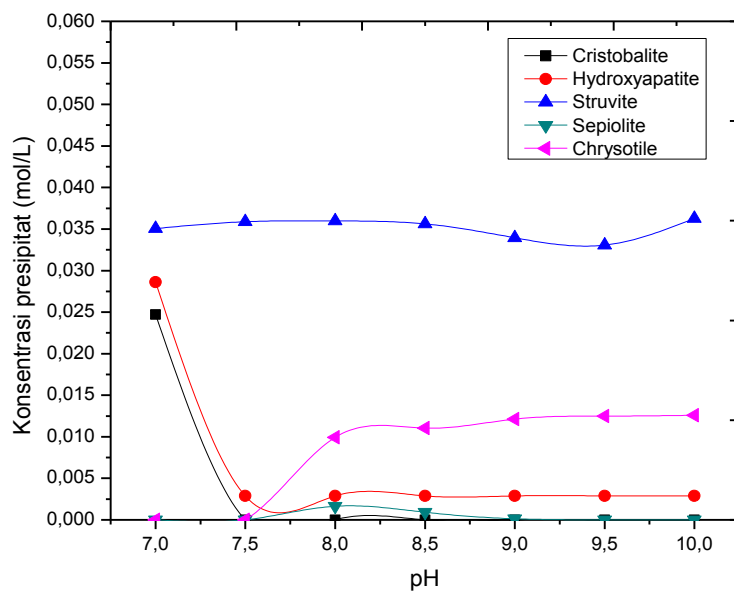
Tabel 4.5 Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 5:1:1

pH	Konsentrasi Ion Terlarut (mol/L)					
	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	NH_4^+	Ca^{2+}	H_4SiO_4	F^-
7	0,194460	0,000997	0,012258	0,000178	0,000404	0,002753
7,5	0,120010	0,000345	0,011653	0,000101	5,77E-05	0,002412
8	0,119720	0,000112	0,011433	7,77E-05	1,85E-06	0,002412
8,5	0,119650	3,88E-05	0,011371	5,87E-05	6,11E-08	0,002411
9	0,119630	1,56E-05	0,011359	0,000041	2,19E-09	0,002411
10	0,002107	1,51E-05	0,011383	7,50E-07	7,12E-10	0,002950

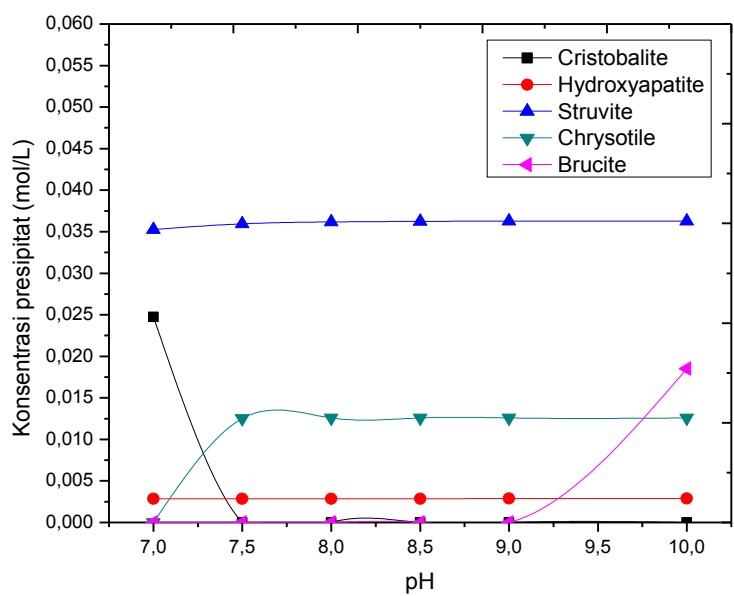
Berdasarkan hasil prediksi konsentrasi ion terlarut dari Visual MINTEQ dapat diketahui bahwa konsentrasi fosfat yang terlarut semakin kecil seiring dengan naiknya rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$. Kenaikan nilai pH secara keseluruhan terlihat pada Tabel 4.1 sampai Gambar 4.5 menunjukkan konsentrasi fosfat dan amonium terlarut yang kecil. Selain nilai pH ada faktor lain yang dapat mempengaruhi konsentrasi fosfat dan amonium, yaitu konsentrasi ion-ion pengganggu Ca^{2+} , F^- , dan Si^{2+} . Hal tersebut akan mengurangi tingkat kemurnian *struvite* yang terbentuk. Berdasarkan prediksi konsentrasi ion yang terlarut, maka kemungkinan akan terbentuk presipitat-presipitat dari beberapa variasi pH dan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ yang diinput ke permodelan. Hasil presipitat-presipitat yang terbentuk dapat dilihat pada Gambar 4.1 sampai 4.5.



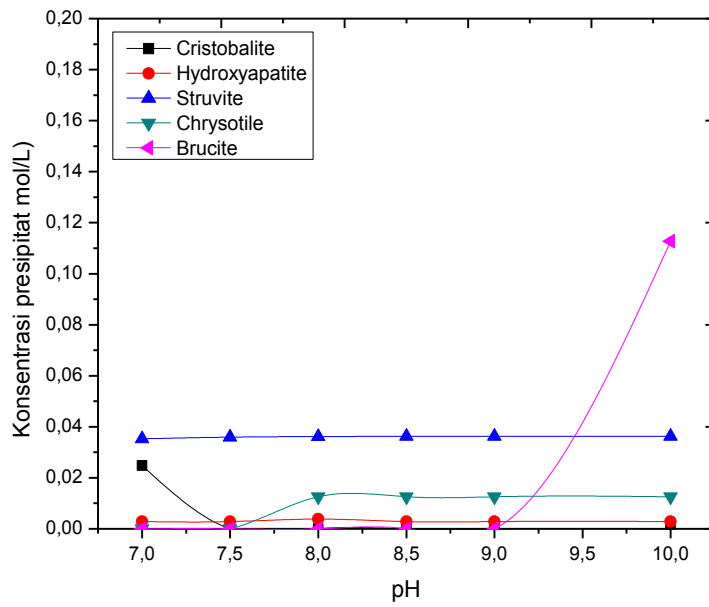
Gambar 4.1 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar 1:1:1



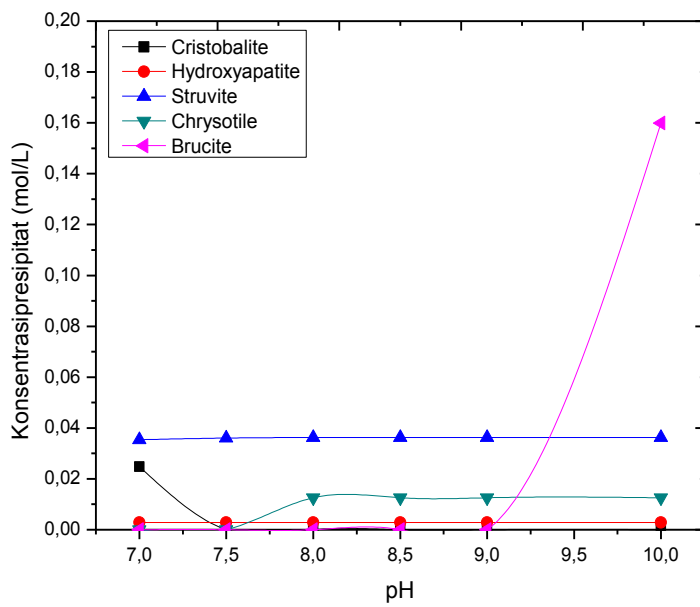
Gambar 4.2 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar 2:1:1



Gambar 4.3 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar 3:1:1



Gambar 4.4 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar 4:1:1



Gambar 4.5 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada rasio molar 5:1:1

Berdasarkan prediksi presipitat yang terbentuk, penentuan variasi pH dalam penelitian ini adalah pH 8, 9, dan 10. Penentuan variasi pH tersebut berdasarkan prediksi presipitat *struvite* terbentuk lebih banyak daripada presipitat yang lain. Saat pH 8 dan 9 secara keseluruhan *struvite* terbentuk lebih banyak, hal tersebut terlihat pada Gambar 4.1 pada pH 8-9 memiliki kadar *struvite* yang lebih tinggi daripada pH 7,7,5 dan 10. Pemilihan pH 10 dikarenakan pada Gambar 4.2 dan 4.3 kadar *struvite* tertinggi pada pH 10. Namun pada dasarnya pada pH yang cenderung basa presipitat banyak terbentuk seperti *Brucite* ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) *Hydroxiapatite* ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), *Chrysotile* ($\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), *Sepiolite* ($\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_4$), dan *Cristobalite* (SiO_2 endapan). Hal tersebut berdasarkan Gambar 4.1 dan Gambar 4.2 presipitat *Chrysotile* terbentuk pada pH 8-10. Presipitat-presipitat itu terbentuk akibat adanya konsentrasi ion Ca^{2+} , Si^{2+} , F^- eksisting air limbah yang dimasukkan dalam permodelan karena untuk mengetahui pengaruh dari ion-ion pengganggu terhadap pembentukan *struvite*.

Prediksi presipitat yang terbentuk tersebut juga digunakan untuk menentukan variasi yang digunakan dalam eksperimen penelitian ini. Rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ yang dipilih yaitu rasio molar 1:1:1, 2:1:1, dan 3:1:1. Berdasarkan Gambar 4.3 dapat diketahui bahwa rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:1:1 mulai terbentuk presipitat *brucite* pada pH 10. Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 4:1:1 dan 5:1:1 tidak dipilih karena presipitat *brucite* terbentuk banyak yang dapat merusak struktur *struvite* dan terlalu banyak kebutuhan sumber magnesium yaitu MgCl_2 dan MgO .

4.1.2 Hasil Prediksi Variasi $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$

Prediksi variasi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ mengacu pada konsentrasi eksisting limbah cair pengolahan. Konsentrasi kalsium mengacu pada range konsentrasi kalsium yang terdapat pada limbah cair PT Petrokimia Gresik yaitu berkisar antara 500-1500 mg/L pada limbah cair dari Unit Produksi III. Variasi $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ yang dimasukkan dalam aplikasi Visual MINTEQ 3.0 yaitu 1:0,1 sampai 1:0,5 dengan konsentrasi magnesium sebesar 3437,5 mg/L dari rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:1:1. Hasil prediksi konsentrasi ion terlarut dan

presipitat yang terbentuk dapat dilihat pada Tabel 4.6 sampai 4.10 dan Gambar 4.6 sampai 4.10.

Tabel 4.6 Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,1

pH	Konsentrasi Ion Terlarut(mol/L)					
	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	NH_4^+	Ca^{2+}	H_4SiO_4	F^-
7	0,106140	0,001095	0,012388	0,000123	0,000422	6,74E-05
7,5	0,067872	0,000361	0,011687	6,99E-05	0,000113	6,74E-05
8	0,067474	0,000117	0,011453	5,37E-05	3,63E-06	6,74E-05
8,5	0,067399	4,04E-05	0,011384	4,04E-05	1,19E-07	6,74E-05
9	0,067383	1,64E-05	0,011367	2,81E-05	4,24E-09	6,74E-05
10	0,001758	1,47E-05	0,011382	7,01E-07	7,11E-10	6,74E-05

Tabel 4.7 Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,2

pH	Konsentrasi Ion Terlarut (mol/L)					
	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	NH_4^+	Ca^{2+}	H_4SiO_4	F^-
7	0,1142	0,000657	0,020451	0,000174	0,00042	6,74E-05
7,5	0,07621	0,00021	0,020045	0,000104	9,94E-05	6,74E-05
8	0,075937	6,71E-05	0,019917	8,11E-05	3,19E-06	6,74E-05
8,5	0,0759	2,31E-05	0,019885	6,14E-05	1,05E-07	6,74E-05
9	0,075897	9,31E-06	0,019882	4,28E-05	3,73E-09	6,74E-05
10	0,001794	8,52E-06	0,019906	9,87E-07	7,13E-10	6,74E-05

Tabel 4.8 Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,3

pH	Konsentrasi Ion Terlarut (mol/L)					
	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	NH_4^+	Ca^{2+}	H_4SiO_4	F^-
7	0,122550	0,000462	0,028802	0,000224	0,000417	6,74E-05
7,5	0,084686	0,000146	0,028538	0,000139	8,82E-05	6,74E-05
8	0,084477	4,67E-05	0,028457	0,000108	2,83E-06	6,74E-05
8,5	0,084457	1,60E-05	0,028442	8,19E-05	9,32E-08	6,74E-05
9	0,084463	6,47E-06	0,028447	5,73E-05	3,32E-09	6,74E-05
10	0,001829	6,04E-06	0,028481	1,25E-06	7,15E-10	6,74E-05

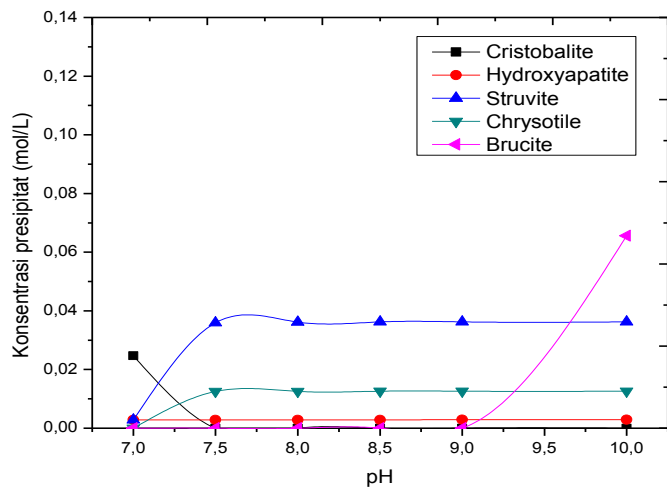
Tabel 4.9 Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,4

pH	Konsentrasi Ion Terlarut (mol/L)					
	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	NH_4^+	Ca^{2+}	H_4SiO_4	F^-
7	0,130990	0,000354	0,037240	0,000273	0,000415	6,74E-05
7,5	0,093192	0,000112	0,037059	0,000173	7,89E-05	6,74E-05
8	0,093024	3,57E-05	0,037005	0,000135	2,53E-06	6,74E-05
8,5	0,093008	1,22E-05	0,037001	0,000103	8,34E-08	6,74E-05
9	0,093018	4,93E-06	0,037012	7,20E-05	2,97E-09	6,74E-05
10	0,001864	4,70E-06	0,037054	1,50E-06	7,16E-10	6,74E-05

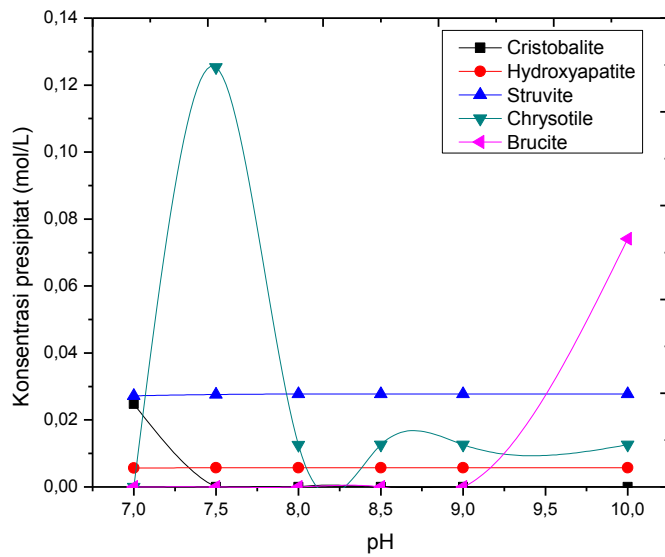
Tabel 4.10 Konsentrasi Ion Terlarut pada Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,5

pH	Konsentrasi Ion Terlarut (mol/L)					
	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	NH_4^+	Ca^{2+}	H_4SiO_4	F^-
7	0,139470	0,000285	0,045721	0,000321	0,000413	6,74E-05
7,5	0,101720	9,02E-05	0,045594	0,000207	7,10E-05	6,74E-05
8	0,101580	2,88E-05	0,045560	0,000162	2,28E-06	6,74E-05
8,5	0,101580	9,87E-06	0,045564	0,000123	7,50E-08	6,74E-05
9	0,101590	3,97E-06	0,045580	8,69E-05	2,68E-09	6,74E-05
9,5	0,031371	2,44E-06	0,045618	2,33E-05	4,32E-10	6,74E-05
10	0,001897	3,86E-06	0,045632	1,74E-06	7,18E-10	6,74E-05

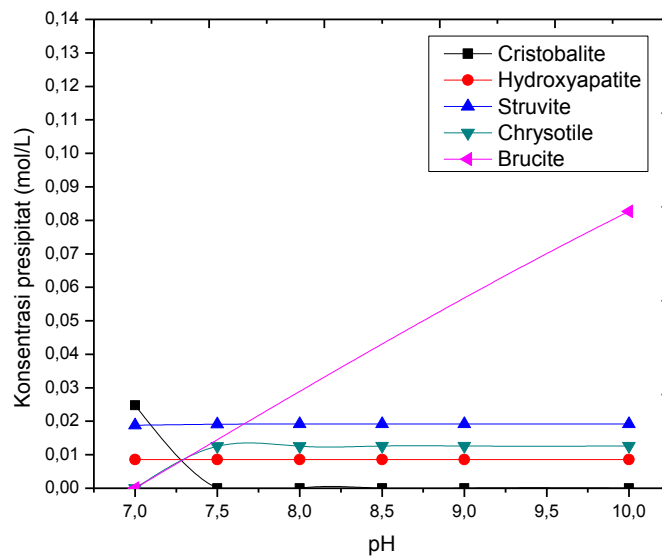
Berdasarkan Tabel 4.6 sampai 4.10 diketahui bahwa semakin besar konsentrasi kalsium yang ditambahkan, maka konsentrasi fosfat dan amonium semakin kecil. Selain itu juga kadar kalsium yang terlarut juga semakin kecil. Hal tersebut dikarenakan ion kalsium dapat berikatan dengan fosfat yang akan membentuk presipitat *Hydroxyapatite* ($(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$). Selain konsentrasi ion terlarut, prediksi presipitat yang terbentuk juga dapat diketahui dari hasil permodelan untuk menentukan variasi rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ yang akan dipilih dalam penelitian ini. Adapun prediksi presipitat-presipitat yang terbentuk dari hasil permodelan adalah sebagai berikut.



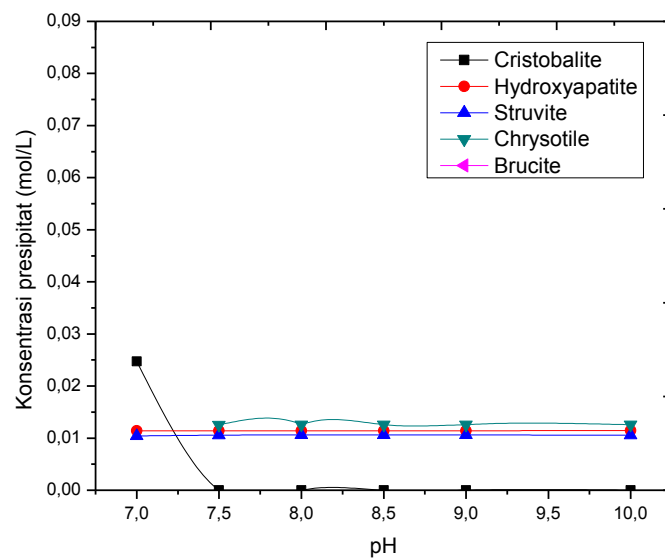
Gambar 4.6 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,1



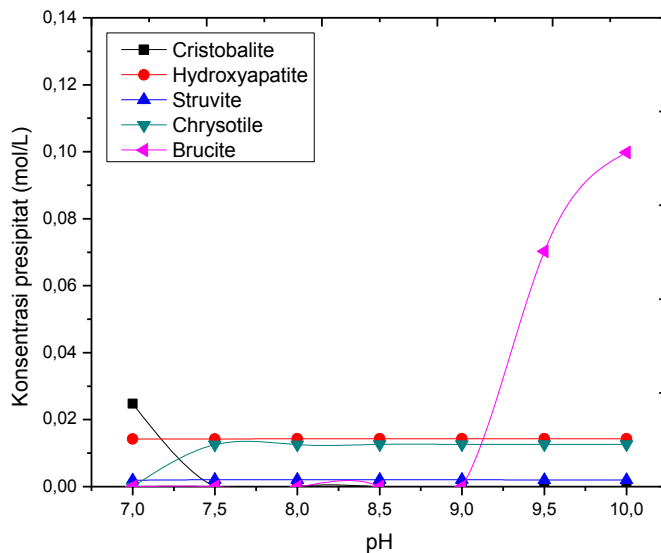
Gambar 4.7 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,2



Gambar 4.8 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,3



Gambar 4.9 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,4



Gambar 4.10 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,5

Penelitian ini memilih variasi $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,1, 1:0,2, dan 1:0,3. Berdasarkan Gambar 4.6 yaitu rasio molar $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,1 diketahui bahwa *struvite* masih terbentuk banyak, hal tersebut karena konsentrasi kalsium yang dimasukkan dalam permodelan adalah konsentrasi eksisting pada limbah yaitu sebesar 567 mg/L. Namun pada saat rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ dinaikkan yaitu rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,2 hingga 1:0,5, terbentuknya presipitat *struvite* semakin berkurang. Hal tersebut dapat disimpulkan sementara bahwa ion kalsium dapat mengurangi pembentukan presipitat *struvite*. Penelitian memilih variasi 1:0,2 dan 1:0,3 karena berdasarkan prediksi presipitat yang terbentuk, sudah terjadi pengurangan pembentukan *struvite* yang berarti bahwa kalsium sudah memberikan pengaruh negatif pada presipitat *struvite*. Selain itu, pertimbangan pemakaian sumber kalsium yaitu $Ca(OH)_2$ yang lebih banyak apabila menggunakan variasi 1:0,4 dan atau 1:0,5.

4.1.3 Hasil Prediksi Variasi $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$

Penelitian ini akan memvariasikan rasio molar $[Si^{2+}]$ dengan memasukkan data konsentrasi Si^{2+} yang akan divariasikan. Adapun hasil dari permodelan hubungan antara variasi Si^{2+} dengan presipitat yang terbentuk sebagai berikut.

Tabel 4.11 Rasio $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ 1:0,1

pH	Total <i>Residual</i> mol/L					
	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	NH_4^+	Ca^{2+}	H_4SiO_4	F^-
7	0,100120	0,001105	0,012402	0,000118	0,000422	0,002311
7,5	0,024599	0,000392	0,011739	3,51E-05	0,000373	0,001932
8	0,001934	0,000297	0,011662	5,22E-06	0,000380	0,003288
8,5	3,98E-05	0,002608	0,013975	5,26E-07	0,000435	0,014372
9	3,98E-05	0,002607	0,013974	5,26E-07	0,000435	0,014372
9,5	3,98E-05	0,002609	0,013974	5,26E-07	0,000435	0,014372

Tabel 4.12 Rasio $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ 1:0,2

pH	Total <i>Residual</i> mol/L					
	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	NH_4^+	Ca^{2+}	H_4SiO_4	F^-
7	0,123710	0,001076	0,012362	0,000135	0,000416	0,002427
7,5	0,024627	0,000392	0,011739	3,51E-05	0,000372	0,001932
8	0,001935	0,000297	0,011662	5,23E-06	0,000380	0,003287
9	3,98E-05	0,002605	0,013972	5,26E-07	0,000435	0,014372

Tabel 4.13 Rasio $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ 1:0,3

pH	Total <i>Residual</i> mol/L					
	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	NH_4^+	Ca^{2+}	H_4SiO_4	F^-
7	0,106140	0,001095	0,012388	0,000123	0,000420	6,74E-05
7,5	0,019690	0,000399	0,011749	3,08E-05	0,000409	6,74E-05
8	0,001638	0,000289	0,011654	4,96E-06	0,000380	6,74E-05
9	2,60E-05	0,002316	0,013683	4,76E-07	0,000434	6,74E-05

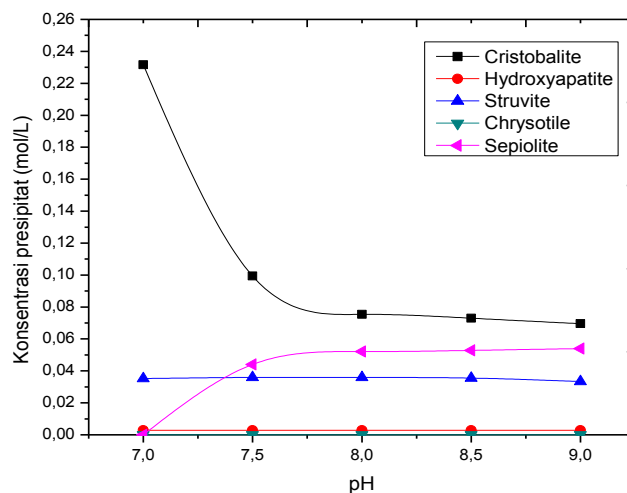
Tabel 4.14 Rasio $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ 1:0,4

pH	Total <i>Residual</i> mol/L					
	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	NH_4^+	Ca^{2+}	H_4SiO_4	F^-
7	0,106140	0,001095	0,012388	0,000123	0,000420	6,74E-05
7,5	0,017281	0,000406	0,011758	2,83E-05	0,000439	6,74E-05
8	0,001291	0,000340	0,011705	4,32E-06	0,000446	6,74E-05
9	2,26E-05	0,002904	0,014271	4,88E-07	0,000510	6,74E-05

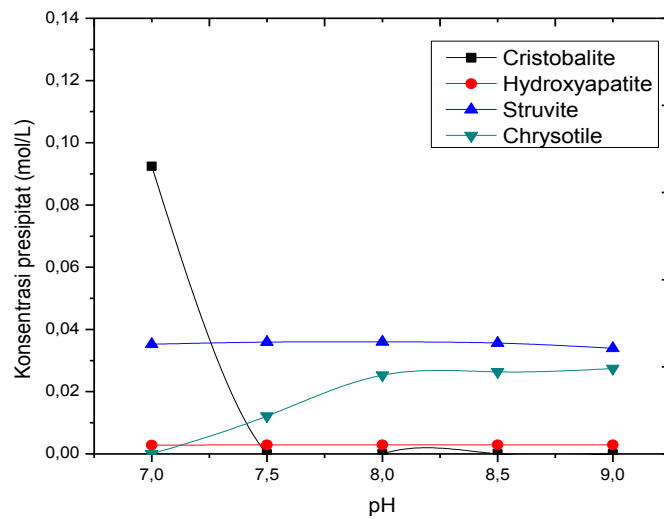
Tabel 4.15 Rasio $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ 1:0,5

pH	Total <i>Residual</i> mol/L					
	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	NH_4^+	Ca^{2+}	H_4SiO_4	F^-
7	0,106140	0,001095	0,012388	0,000123	0,000419	6,74E-05
7,5	0,017330	0,000406	0,011758	2,83E-05	0,000438	6,74E-05
8	0,001294	0,000340	0,011705	4,33E-06	0,000446	6,74E-05
9	2,26E-05	0,002898	0,014265	4,88E-07	0,000509	6,74E-05

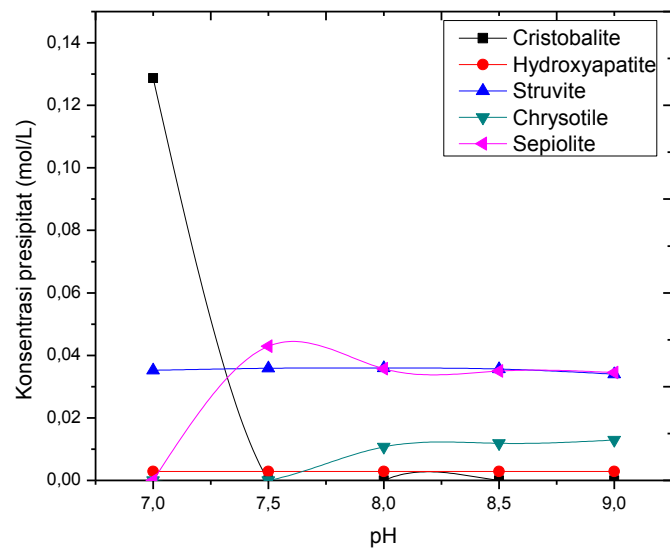
Berdasarkan Tabel 4.11 sampai 4.15 merupakan hasil *residual* komponen kimia dari permodelan Visual MINTEQ v3.0. Data yang dimasukkan dalam permodelan adalah nilai konsentrasi eksisting limbah dan variasi penambahan silika dengan variasi rasio molar $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ 1:0,1-1:0,5. Hasil *residual* komponen kimia tersebut akan menunjukkan banyaknya konsentrasi yang terlarut dengan variasi penambahan silika. Hasil residual silika yang terlarut memiliki konsentrasi yang sangat kecil dalam air sebagai H_4SiO_4 . Hal tersebut menunjukkan bahwa ion Si^{2+} menjadi mineral-mineral yang mengendap karena berikatan dengan magnesium sehingga membentuk presipitat-presipitat dengan konsentrasi tertentu. Hasil pembentukan presipitat-presipitat tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.11 sampai pada Gambar 4.15.



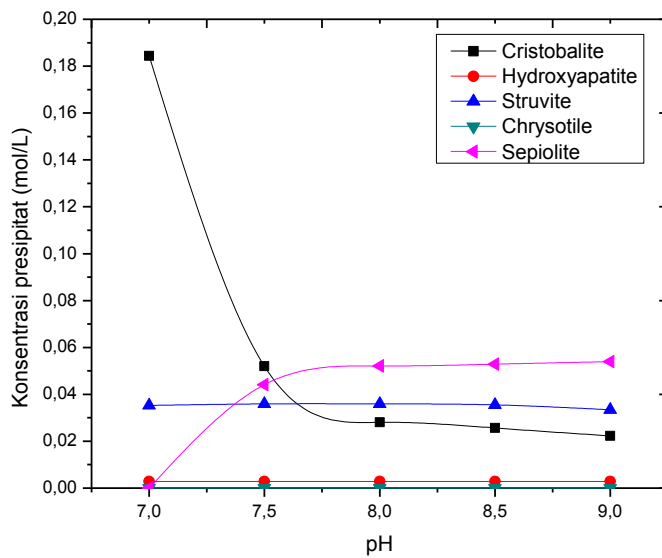
Gambar 4.11 Prediksi Presipitat yang Terbentuk dengan Rasio $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ 1:0,1



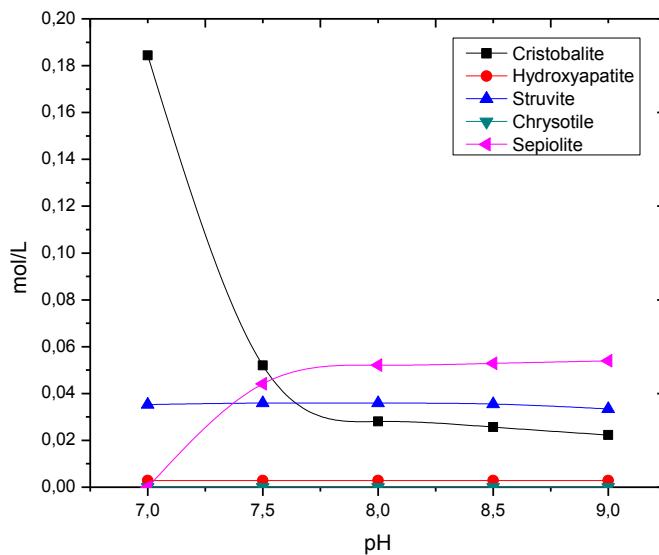
Gambar 4.12 Prediksi Presipitat yang Terbentuk dengan Rasio $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ 1:0,2



Gambar 4.13 Prediksi Presipitat yang Terbentuk dengan Rasio $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ 1:0,3



Gambar 4.14 Prediksi Presipitat yang Terbentuk dengan Rasio $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ 1:0,4



Gambar 4.15 Prediksi Presipitat yang Terbentuk dengan Rasio $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ 1:0,5

Berdasarkan Gambar 4.10 sampai 4.15 dapat diketahui bahwa silika dapat mempengaruhi presipitat yang terbentuk. Semakin besar konsentrasi silika yang dimasukkan maka semakin banyak presipitat-presipitat yang terbentuk dan pembentukan presipitat *struvite* semakin berkurang. Konsentrasi Ca^{2+} , Si^{2+} , F^-

yang dimasukkan dengan variasi ion Si^{2+} mampu menghasilkan presipitat selain *struvite* berupa *Brucite* ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) *Hydroxiapatite* ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), *Chrysotile* ($\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), *Sepiolite* ($\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_4$), dan *Cristobalite* (SiO_2 endapan). Variasi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ yang dipilih adalah rasio 1:0,1, 1:0,2 dan 1:0,3. Pemilihan tersebut dilakukan berdasarkan kandungan presipitat *struvite* yang terbesar yaitu pada rasio 1:0,1 dan 1:0,2, dan pemilihan rasio 1:0,3 untuk mengetahui signifikansi dari pengaruh silika apabila dinaikkan dengan kenaikan 1 kali dari rasio semula.

4.2 Tahap Penelitian Utama

4.2.1 Penentuan pH dan Rasio Molar Optimum dalam Pembentukan Presipitasi *Struvite* dengan Penambahan MgCl_2

Penambahan MgCl_2 sebagai sumber magnesium untuk variasi molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:1:1, 2:1:1, dan 3:1:1. MgCl_2 digunakan karena memiliki tingkat kelarutan yang tinggi dan proses presipitasi berlangsung lebih efektif (Warmadewanthi dan Liu, 2008). Derajat keasaman atau pH merupakan faktor dan peranan penting dalam pembentukan presipitasi *struvite*. Adapun pH pembentukan *struvite* ada pada rentang 6,5-10 (Bowers, 2004). Rentang pH 7-7,5 *struvite* yang terbentuk sedikit namun kemurniannya mencapai 90% (Hao *et al.*, 2008). Pada pH 8-9,5 *struvite* yang terbentuk meningkat 40-80% namun kemurniannya berkurang 30-70% (Pastor *et al.*, 2008).

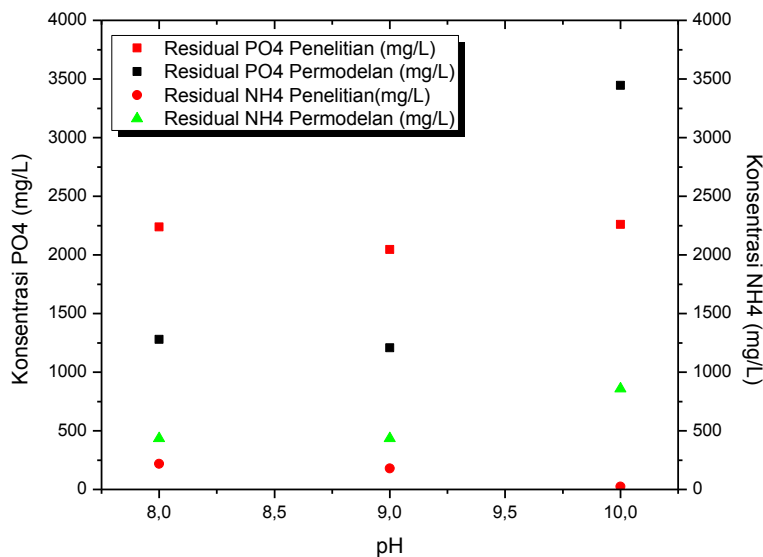
Selama proses pengolahan presipitasi *struvite* terjadi perubahan nilai pH, oleh karena itu dilakukan pengontrolan pH pada saat pengadukan menggunakan jartest. Hal tersebut bertujuan untuk menstabilkan nilai pH yang sudah ditentukan selama proses pengolahan. Perubahan pH ini disebabkan karena terjadinya induksi (Fitriana, 2016). Penurunan pH awal terjadi karena penambahan MgCl_2 . Penurunan pH yang kedua terjadi karena pelepasan proton selama pembentukan *struvite* (Fitriana, 2016). Waktu induksi terjadi pada menit ke 7-14 (Kofina dan Koutsoukos, 2004).

Pengontrolan pH dilakukan dengan penambahan *caustic soda* kristal untuk menaikkan nilai pH dan menambahkan H_2SO_4 untuk menurunkan nilai pH apabila terlalu basa (melebihi batas nilai pH yang diinginkan). Penelitian ini

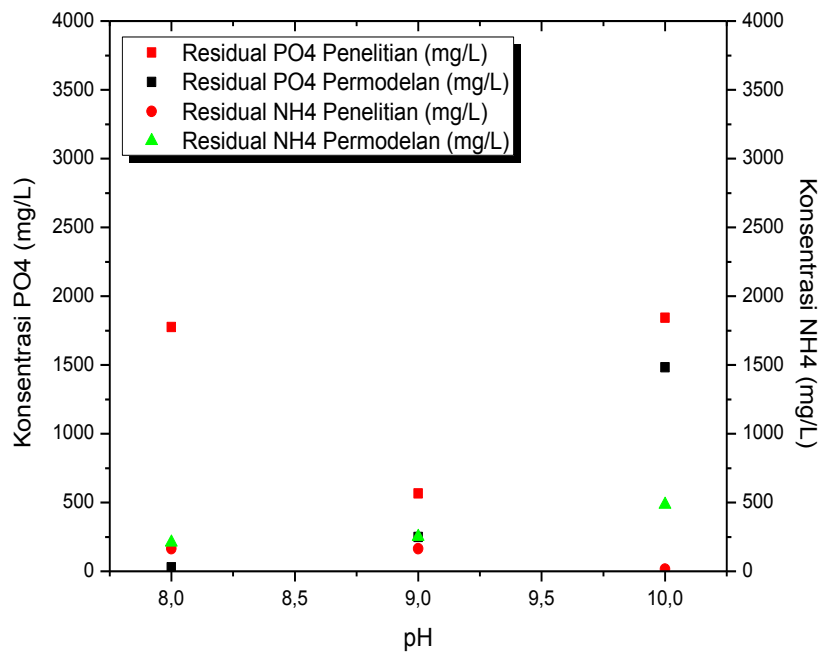
menggunakan percobaan dengan pH 8, 9 dan 10 yang didapatkan dari tahap penelitian pendahuluan. Penambahan *caustic soda* untuk masing-masing 500 ml sampel sebanyak $\pm 3,32$ gram untuk menaikkan pH 8, sedangkan untuk menaikkan ke pH 9 dibutuhkan $\pm 5,13$ gram *caustic soda* kristal, dan penambahan *caustic soda* kristal sebanyak $\pm 6,90$ gram untuk menaikkan pH menjadi 10.

Selama proses pengolahan pada saat tahap penurunan pertama yaitu saat penambahan MgCl_2 pH 7,5 menjadi ± 8 dibutuhkan *caustic soda* kristal $\pm 0,32$ gram. Penurunan pH 8,5 menjadi ± 9 dan penurunan pH 9,5 menjadi ± 10 dibutuhkan *caustic soda* kristal $\pm 0,22$ gram. Variasi pH ini dapat mempengaruhi penurunan atau *removal* fosfat dan amonium dalam limbah cair pengolahan. Berikut merupakan hubungan antara pH dan *removal* fosfat dengan variasi

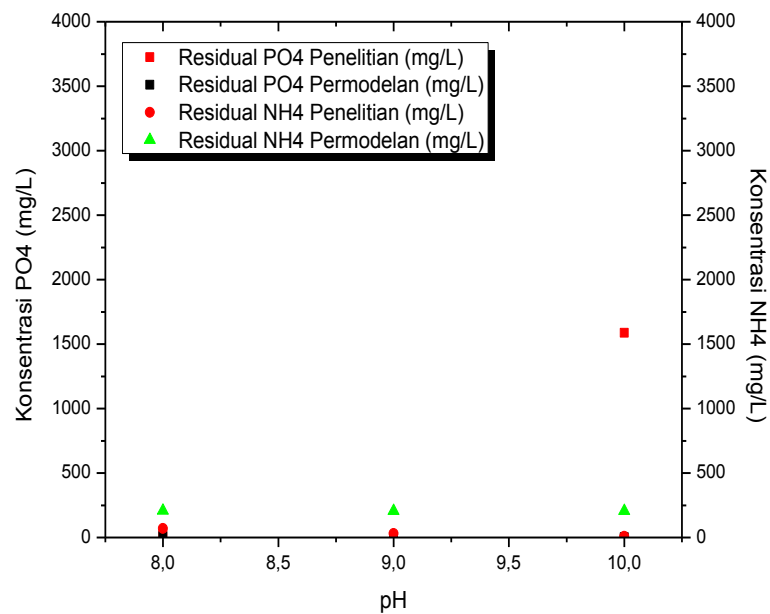
penamb
ahan
 MgCl_2 .



Gambar 4.16 Pengaruh pH pada Rasio Molar 1:1:1 Terhadap Konsentrasi
Residual Fosfat dan Amonium



Gambar 4.17 Pengaruh pH pada Rasio Molar 2:1:1 Terhadap Konsentrasi
Residual Fosfat dan Amonium



Gambar 4.18 Pengaruh pH pada Rasio Molar 3:1:1 Terhadap Konsentrasi
Residual Fosfat dan Amonium

Berdasarkan Gambar 4.16 sampai 4.18 dapat dilihat kenaikan pH memiliki pengaruh yang cukup baik dalam penurunan konsentrasi fosfat (Zulkarnain, 2016). Hal tersebut terlihat dari pH 8 ke 9 mengalami penurunan konsentrasi fosfat dengan masing-masing variasi rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$. Kenaikan pH tersebut menyebabkan kondisi lingkungan menjadi basa yang akan menyebabkan semakin banyak fosfat dengan elektron valensi tinggi mudah untuk membentuk presipitat. Penurunan konsentrasi fosfat tertinggi sebesar 4,26 mg/L dari konsentrasi awal sebesar 4263,83 mg/L dengan efisiensi *removal* sebesar 99,9% terjadi pada pH 9.

Menurut hasil eksperimen dari Zulkarnain (2016) dan Huang, *et al.* (2014) bahwa efisiensi tertinggi *removal* fosfat dalam pembentukan presipitat terjadi pada pH 9. Hal tersebut menguatkan dari hasil penelitian ini bahwa efisiensi tertinggi berada pada pH 9. Namun pada saat pH 10 terjadi penurunan konsentrasi fosfat yang tidak terlalu baik, hal tersebut dikarenakan aktivitas ion mulai menurun (Warmadewanthi dan Liu, 2009), selain itu beberapa faktor lain yaitu adanya pengaruh ion-ion pengganggu yang menghambat *removal* fosfat.

Pengaruh pH terhadap *residual* amonium bahwa semakin tinggi nilai pH, maka akan semakin tinggi penurunan amoniumnya. Gambar 4.17 menunjukkan bahwa dari pH 8 hingga mencapai pH 10 *residual* amonium mencapai 7,81 mg/L dari konsentrasi awal 859,375 dengan efisiensi *removal* mencapai 99,09% merupakan efisiensi tertinggi *removal* amonium. Hal tersebut dikarenakan sebagian ion amonium mengalami volatilisasi. Semakin tinggi pH akan menggeser kesetimbangan ammonium menjadi fase *ammonia aquaeous* ($NH_{3(aq)}$) yang bersifat volatil (Chimenos *et al.*, 2003). Penelitian Sudarma (2010) menyatakan bahwa volatilisasi ammonia pada pH 10 mencapai 13,34%. Hasil penelitian ini memberikan gambaran penyesuaian dengan pernyataan tersebut bahwa pada pH 10 terjadi penurunan penyisihan ammonium yang sangat tinggi karena adanya volatilisasi.

Berdasarkan Gambar 4.16, 4.17, dan 4.18 dapat diketahui pula pengaruh dari variasi rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ yaitu rasio 1:1:1, 2:1:1, dan 3:1:1. Variasi rasio molar tersebut dengan memvariasikan konsentrasi magnesium yang

ditambahkan dalam tahap penelitian utama dengan penambahan MgCl_2 . Magnesium merupakan faktor penting dalam pembentukan presipitasi *struvite* karena ion tersebut dapat mengikat amonium dan fosfat menjadi mineral *struvite*. Penambahan MgCl_2 merupakan sumber dari magnesium dalam penelitian ini. Kebutuhan MgCl_2 dalam limbah 500 ml untuk masing-masing variasi rasio molar 1:1:1, 2:1:1, dan 3:1:1 berturut-turut yaitu 3,06 gram, 7,916 gram, dan 12,77 gram.

Hasil dari *residual* fosfat dan amonium pada pH 9 (pH optimum) dengan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:1:1, 2:1:1 dibandingkan dengan hasil permodelan *removal* fosfat dan amonium untuk menentukan rasio molar optimum.

Berdasarkan pada kondisi pH optimum yaitu pH 9 terjadi penurunan yang sangat signifikan dengan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:1:1. Hal tersebut dikarenakan bahwa semakin besar rasio molar maka semakin besar persentase fosfat dalam presipitasi yang terbentuk (Fitriana, 2016). Penelitian ini menunjukkan bahwa persentase *removal* fosfat tertinggi pada pH 9 dengan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:1:1 sebesar 99,9%. Penambahan rasio molar Mg dapat meningkatkan efisiensi *removal* fosfat, hal ini sesuai dengan pernyataan Warmadewanthi dan Liu (2009) bahwa efisiensi *removal* fosfat akan meningkat seiring dengan meningkatnya rasio molar. Berdasarkan Gambar 4.17 diketahui bahwa perbandingan dengan permodelan yang hampir presisi (sesuai) adalah *removal* fosfat pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:1:1 dengan pencapaian efisiensi *removal* fosfat tertinggi. Namun pada *removal* amonium lebih tinggi *removal* dari hasil eksperimen karena kemungkinan terjadinya volatilisasi pada saat dilakukan penelitian dengan keadaan lingkungan basa. Sesuai dengan pernyataan Stratful, *et al.* (2004) bahwa volatilisasi amonium mencapai 15% pada pH 9.

4.2.2 Pengaruh Kalsium dan Silika dalam *Recovery* Amonium dan Fosfat dengan Penambahan MgCl_2

Ion-ion pengganggu memiliki peranan dalam pembentukan presipitasi *struvite*. Penelitian ini akan mencari pengaruh dari beberapa ion-ion pengganggu yang dapat menghambat pembentukan *struvite* seperti kalsium, silika, dan florida.

Ketiga ion pengganggu tersebut yang ada pada limbah cair PT Petrokimia yang digunakan untuk penelitian ini. Ion-ion tersebut memiliki konsentrasi eksisting 576 mg/L untuk konsentrasi kalsium, Silika sebesar 87,65 mg/L, dan konsentrasi florida eksisting sebesar 1,28 mg/L.

A. Pengaruh Kalsium pada Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ Terhadap *Recovery* Amonium dan Fosfat.

Kalsium merupakan salah satu ion yang dapat mempengaruhi nukleasi *struvite* dan pertumbuhan pembentukan *struvite*. Pengaruh ion kalsium memiliki dampak negatif terhadap pembentukan *struvite* karena dapat berinteraksi secara efektif dengan ion fosfat dalam air limbah membentuk kalsium fosfat (*hydroxylapatite*) dengan persamaan berikut (Le Corre, *et al.*, 2005).



Berdasarkan persamaan 4.1 dapat diketahui bahwa ion kalsium dapat berikatan dengan ion fosfat membentuk kalsium fosfat yang berarti juga dapat mempengaruhi konsentrasi *residual* fosfat yang terkandung dalam air limbah pengolahan dalam penelitian ini. Variasi kalsium dalam penelitian ini yaitu dengan rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,1, 1:0,2, dan 1:0,3 dengan konsentrasi magnesium 3437,5 mg/L dengan menambahkan sumber $MgCl_2$ sebesar 12,77 gram berdasarkan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:1:1. Variasi rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ yang divariasikan berdasarkan pada konsentrasi kalsium eksisting dalam air limbah pengolahan pada penelitian ini. Hasil penelitian ini adalah untuk mengetahui konsentrasi *residual* fosfat dan amonium setelah ditambahkan dengan kalsium dengan sumber kalsium. Sumber kalsium yang digunakan adalah kalsium hidroksida ($Ca(OH)_2$). Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,1 menggunakan konsentrasi kalsium eksisting dalam air limbah sebesar 576 mg/L, sehingga tidak dilakukan penambahan sumber kalsium ($Ca(OH)_2$). Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,2 membutuhkan $Ca(OH)_2$ sebesar 0,527 gram dalam 500 ml air limbah dan rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,3 membutuhkan $Ca(OH)_2$ 1,058 gram dalam 500 ml air limbah. Pengaruh kalsium pada rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,1, 1:0,2, 1:0,3 dengan rasio

$[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:1:1 dan pH 9 terhadap konsentrasi *residual* fosfat dan amonium terdapat pada Tabel 4.15.

Tabel 4.16 *Residual* Kalsium, Fosfat, dan Amonium pada Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ dengan Presipitan MgCl_2

Sampel	Konsentrasi Kalsium (mg/L)	Konsentrasi Fosfat (mg/L)	Konsentrasi Amonium (mg/L)
Rasio 1:0,1	5,230	68,085	281,250
Rasio 1:0,2	0,130	25,532	351,562
Rasio 1:0,3	0,130	12,766	437,500

Berdasarkan Tabel 4.16 diketahui bahwa *residual* fosfat mengalami penurunan seiring penambahan kalsium dengan konsentrasi mencapai 12,766 mg/L dari konsentrasi fosfat semula sebesar 4263,83 mg/L mencapai 99,7% *removal* fosfat pada rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,3. Konsentrasi *residual* kalsium juga mengalami penurunan mencapai 0,13 mg/L pada rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,3. Hal tersebut disebabkan karena kalsium memiliki interaksi secara efektif terhadap ion fosfat daripada ion amonium. Hal tersebut dapat diketahui pada Tabel 4.16 menunjukkan bahwa konsentrasi amonium mengalami peningkatan seiring bertambahnya rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ karena amonium berkompetisi dengan kalsium untuk berikatan dengan fosfat. Konsentrasi amonium pada rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,3 mengalami peningkatan dengan konsentrasi sebesar 437,5 mg/L dari konsentrasi awal amonium sebesar 859,375 dengan persentase *removal* 49%. Berdasarkan Gambar 4.19 menunjukkan bahwa kalsium lebih reaktif daripada ion amonium untuk berikatan dengan ion fosfat yang membentuk kalsium fosfat (*hydroxylapatite*), sehingga konsentrasi amonium tidak mengalami penurunan.

B. Pengaruh Silika pada Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ Terhadap *Recovery* Amonium dan Fosfat

Ion Si^{2+} dalam air berupa SiO_2 terlarut dan SiO_2 padatan. Penelitian ini akan mengukur konsentrasi SiO_2 yang terlarut. Variasi rasio Si^{2+} dilakukan dengan 3 variasi yaitu variasi rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,1, 1:0,2, dan 1:0,3 dengan konsentrasi Si^{2+} (sudah dikonversikan dari konsentrasi SiO_2) berturut-turut 390,5 mg/L, 800 mg/L, dan 1118,97 mg/L. Konsentrasi magnesium yang digunakan sebesar 3430,5 mg/L dengan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:1:1.

Penambahan SiO₂ bubuk dalam 500 ml air limbah untuk rasio 1:0,1, 1:0,2 dan 1:0,3 berturut-turut yaitu 0,336 gram, 0,7664 gram, dan 1,196 gram.

Hasil dari penelitian ini adalah mengetahui *removal* (%) fosfat dan amonium dengan variasi rasio [Mg²⁺]:[Si²⁺] 1:0,1, 1:0,2, dan 1:0,3 dengan rasio [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] 3:1:1 yang merupakan rasio molar optimum dari percobaan sebelumnya dan pH 9 sebagai pH optimum. Adapun *residual* silika, fosfat dan amonium dapat dilihat pada Tabel 4.17.

Tabel 4.17. Konsentrasi *Residual* Silika, Fosfat, dan Amonium pada Rasio [Mg²⁺]:[Si²⁺] dengan Presipitan MgCl₂

Sampel	Konsentrasi Silika (mg/L)	Konsentrasi Fosfat (mg/L)	Konsentrasi Amonium (mg/L)
Rasio 1:0,1	<i>Not detected</i>	559,574	515,625
Rasio 1:0,2	<i>Not detected</i>	1163,830	515,625
Rasio 1:0,3	<i>Not detected</i>	2544,681	757,813

Berdasarkan Tabel 4.17 silika memiliki pengaruh terhadap *residual* fosfat dan amonium. Semakin besar konsentrasi silika, maka efisiensi *removal* fosfat dan amonium semakin menurun. Tabel 4.17 menunjukkan bahwa pada konsentrasi *residual* silika *not detected* yang berarti bahwa konsentrasi silika pada supernatan dari masing-masing sampel terlalu kecil sehingga tidak terdeteksi oleh instrumen dalam pengujian. *Residual* fosfat mengalami penurunan seiring dengan peningkatan rasio [Mg²⁺]:[Si²⁺]. Efisiensi *removal* untuk fosfat dan amonium menurun pada rasio [Mg²⁺]:[Si²⁺] 1:0,3 hanya mencapai 40% dengan efisiensi *removal* silika sebesar 99,99% (mencapai angka kesempurnaan 100% *removal*). Hal tersebut dikarenakan SiO₂⁻ dalam air lebih cenderung terikat oleh ion Mg²⁺ dengan reaksi kimia sebagai berikut (Chen *et al.*, 2006 dan Zeng *et al.*, 2007) :

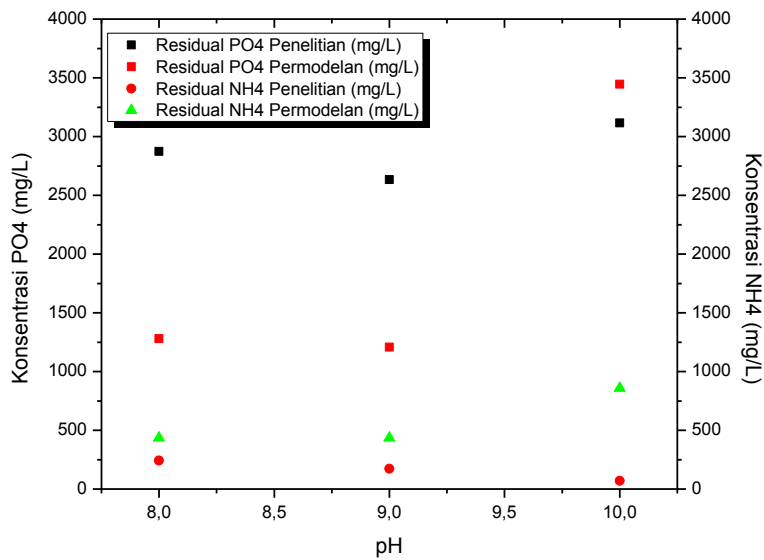


Persamaan tersebut menunjukkan bahwa presipitasi Mg(OH)₂ dapat mengikat silika dengan menggunakan magnesium berupa MgCl₂ yang lebih efektif atau lebih cepat mengikat silika daripada MgO (Zeng *et al.*, 2007).

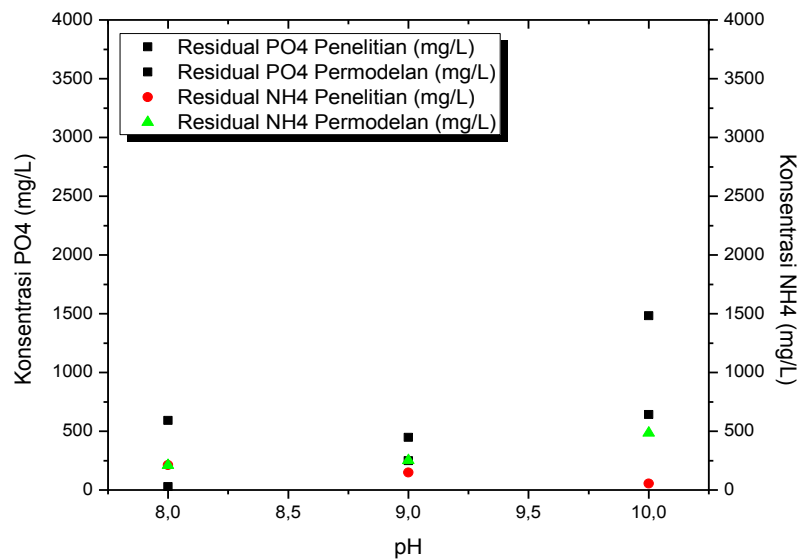
Berdasarkan hasil permodelan juga diketahui pembentukan presipitat yang dihasilkan dari ikatan antara magnesium dengan silika, yaitu presipitat berbentuk *Chrysotile* ($\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) dan *Sepiolite* ($\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_4$). Silika dapat mengendap pada kondisi lingkungan yang basa dengan pH sekitar 8,5-9 dengan kecepatan lambat dan proses sedimentasi (Gallup *et al.*, 2003). Hal tersebut yang menyebabkan *removal* silika sangat tinggi ketika pada kondisi pH 9. Berdasarkan Tabel 4.17 pada rasio 1:0,3 yaitu konsentrasi silika mencapai diketahui *residual* fosfat dan amonium masih sangat tinggi, hal tersebut dikarenakan pada kondisi tersebut magnesium sudah tidak mampu mengikat fosfat lebih banyak karena silika lebih reaktif dengan magnesium sehingga *residual* fosfat dan amonium semakin tinggi karena magnesium lebih dahulu mengikat silika daripada fosfat.

4.2.3 Penentuan pH dan Rasio Molar $[\text{Mg}]:[\text{NH}_4]:[\text{PO}_4]$ Optimum dengan Penambahan MgO

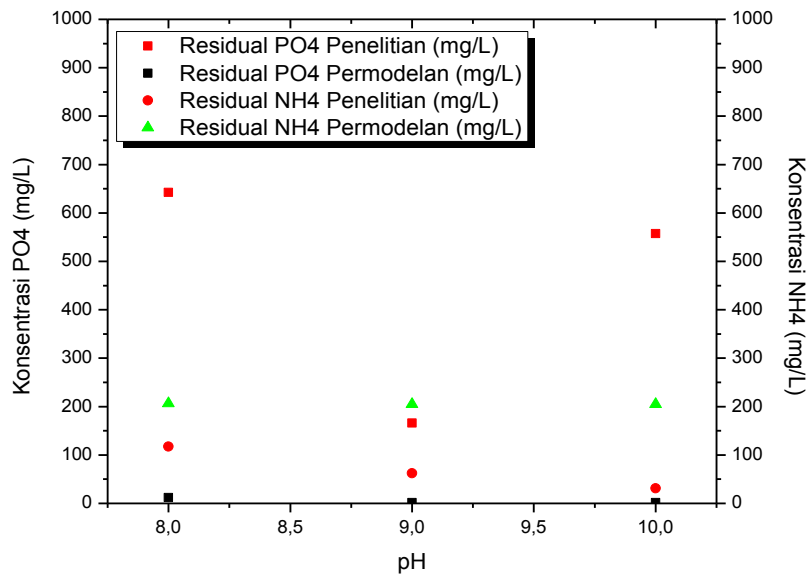
Penelitian ini selain menggunakan sumber magnesium berupa MgCl_2 juga menggunakan MgO karena harganya lebih terjangkau daripada MgCl_2 dan MgSO_4 (Alexandra, 2013). Selain karena harganya yang terjangkau, MgO juga lebih cenderung mempercepat kenaikan pH sehingga tidak terlalu membutuhkan *caustic soda* yang terlalu banyak dalam larutan. Pemakaian sumber magnesium MgO dalam penelitian dilakukan perlakuan khusus dengan melarutkan MgO terlebih dahulu dalam air limbah pengolahan dengan menggunakan *strirrer* untuk mempercepat proses homogenisasi dan kelarutan dalam air limbah. Hal tersebut dapat meningkatkan kinerja MgO dalam mengikat atau bereaksi dengan ion-ion yang ada dalam air limbah. Adapun pengaruh pH terhadap penurunan konsentrasi fosfat dan amonium dapat dilihat pada Gambar 4.19



Gambar 4.19 Pengaruh pH dan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1:1:1 Terhadap Konsentrasi *Residual* Amonium dan Fosfat



Gambar 4.20 Pengaruh pH dan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:1:1 Terhadap Konsentrasi *Residual* Amonium dan Fosfat



Gambar 4.21 Pengaruh pH dan Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:1:1 Terhadap Konsentrasi *Residual* Amonium dan Fosfat

Berdasarkan Gambar 4.19 sampai 4.21 dapat disimpulkan bahwa residual terkecil pada pH 9 sebesar 165,96 mg/L dengan efisiensi *removal* fosfat sebesar 96,10%, sehingga pada pH 9 efisiensi *removal* fosfat pada angka optimum. Hasil eksperimen ini ditunjang dengan hasil penelitian dari Zulkarnain, (2016) yang mendapatkan pH 9 sebagai pH optimum untuk untuk pengolahan lindi dengan presipitasi *struvite* menggunakan sumber MgO. Escudero *et al.*, (2015) menyatakan bahwa ion PO_4^{3-} terbentuk pada pH 9. Fase PO_4^{3-} memiliki kecenderungan mengikat lebih besar karena memiliki jumlah elektron valensi lebih tinggi. Gambar 4.19 sampai 4.21 menunjukkan bahwa semakin naik nilai pH maka semakin kecil *residual* ammoniumnya yaitu mencapai 31,25 mg/L dari konsentrasi awal sebesar 859,375 mg/L dengan efisiensi *removal* amonium sebesar 96,36%.

Gambar 4.19, 4.20, dan 4.21 menunjukkan hubungan antara rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ dengan efisiensi *removal* fosfat dan amonium, yaitu semakin besar rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ maka semakin tinggi efisiensi *removal* fosfat dan amonium. Penambahan rasio molar magnesium berupa MgO

memiliki dampak positif terhadap *removal* fosfat dan amonium. Penambahan MgO untuk masing-masing rasio molar dapat dilihat pada tabel 4.16

Tabel 4.18 Kebutuhan MgO untuk Variasi Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$

Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$	Kebutuhan MgO (gram)
Rasio 1:1:1	0,607
Rasio 2:1:1	1,569
Rasio 3:1:1	2,531

Gambar 4.21 menunjukkan bahwa semakin besar rasio molar magnesium yang ditambahkan maka akan semakin tinggi efisiensi *removal* fosfat dan amoniumnya. Hal itu dapat terlihat dari rasio $[Mg:NH_4:PO_4]$ 1:1:1 ke rasio $[Mg:NH_4:PO_4]$ 3:1:1 mengalami peningkatan efisiensi *removal* fosfat hingga mencapai efisiensi sebesar 96,10%. Efisiensi *removal* fosfat tertinggi pada rasio $[Mg]:[NH_4]:[PO_4]$ 3:1:1 sedangkan untuk efisiensi *removal* amonium juga tertinggi berada pada rasio $[Mg:NH_4:PO_4]$ 3:1:1. Selisih antara hasil permodelan dengan penelitian dikarenakan adanya faktor lain yang tidak dapat dimasukkan misalnya *mixing rate*, waktu pengadukan dan waktu pengendapan (Zukarnain, 2016).

Berdasarkan Gambar 4.19 dan Gambar 2.20 pada pH 9 hasil konsentrasi residual fosfat tidak presisi terhadap hasil permodelan, hal tersebut dikarenakan pada saat input data ada beberapa data yang tidak dimasukkan misalnya nilai kelarutan, konsentrasi ion pengganggu lainnya yang dapat mempengaruhi hasil dari konsentrasi residual fosfat. Input data pada pemrograman tidak dimasukkan semua konsentrasi ion pengganggu, hanya beberapa ion pengganggu dominan yang terdapat limbah eksisting pengolahan.

4.2.4 Pengaruh Kalsium dan Silika Terhadap *Recovery* Amonium dan Fosfat dengan Penambahan MgO

Ion-ion pengganggu seperti yang ada dalam limbah penelitian merupakan faktor pengganggu dalam pengendapan amonium dan fosfat (Khai *et al.*, 2012). Kehadiran ion Si^{2+} dan Ca^{2+} memiliki dampak negatif terhadap kristalisasi *struvite* dalam ukuran, bentuk dan kemurniannya.

A. Pengaruh Ca^{2+} pada rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ Terhadap *Recovery* Amonium dan Fosfat

Pengaruh kalsium terhadap presipitasi *struvite* diantaranya adalah menghambat pembentukan kristal *struvite* karena adanya interaksi secara efektif antara ion kalsium dengan ion fosfat yang membentuk kalsium fosfat (Le Corre, *et al.*, 2005). Penelitian ini akan menghitung konsentrasi *residual* fosfat dan amonium dengan variasi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,1, 1:0,2, dan 1:0,3 dengan sumber magnesium menggunakan MgO dan sumber kalsium menggunakan kalsium hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Presipitan MgO yang ditambahkan sebesar 2,5316 gram dan sumber $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sebesar 0,527 gram dalam 500 ml air limbah pada rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,2 dan rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,3 membutuhkan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1,058 gram dalam 500 ml air limbah. Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,1 tidak dilakukan penambahan sumber kalsium karena merupakan konsentrasi kalsium eksisting dalam air limbah pengolahan pada penelitian ini. Adapun konsentrasi residual fosfat dan amonium dengan penambahan kalsium pada rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,1, 1:0,2, dan 1:0,3 pada pH 9 dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:1:1 dapat dilihat pada Tabel 4.19

Tabel 4.19 *Residual* Kalsium, Fosfat, dan Amonium pada Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ dengan Presipitan MgO

Sampel	Konsentrasi Kalsium (mg/L)	Konsentrasi Fosfat (mg/L)	Konsentrasi Amonium (mg/L)
Rasio 1:0,1	6,300	3297,872	710,9375
Rasio 1:0,2	3,060	2787,234	796,875
Rasio 1:0,3	1,860	1817,021	820,3125

Berdasarkan Tabel 4.19 dapat diketahui bahwa konsentrasi *residual* kalsium dan fosfat mengalami penurunan seiring dengan bertambahnya rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}]$. Konsentrasi kalsium eksisting sebesar 567 mg/L, konsentrasi fosfatse mula sebesar 4263,83 mg/L, dan amonium sebesar 859,375 mg/L. Konsentrasi fosfat tertinggi pada rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}]$ 1:0,3 dengan konsentrasi sebesar 1817,021 mg/L dengan efisiensi *removal* sebesar 57,38% dan konsentrasi amonium mencapai 820,31 mg/L dengan efisiensi *removal* sebesar 4,54%. Hal tersebut sesuai dengan pernyataan Le Corre, *et al.* (2005) bahwa ion kalsium sangat reaktif terhadap ion fosfat membentuk kalsium fosfat sehingga konsentrasi

residual kalsium dan fosfat mengalami penurunan yang baik daripada ion amonium. Konsentrasi kalsium mengalami penurunan tertinggi pada rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}]$ 1:0,3 dengan konsentrasi sebesar 1,86 mg/L.

B. Pengaruh Si^{2+} pada Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ Terhadap *Recovery* Amonium dan Fosfat

Variasi rasio Si^{2+} dilakukan dengan 3 variasi yaitu variasi rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,1, 1:0,2, dan 1:0,3 dengan konsentrasi Si^{2+} (sudah dikonversikan dari konsentrasi SiO_2) berturut-turut 390,5 mg/L, dan 800 mg/L, dan 1118,97 mg/L. Penelitian ini menggunakan SiO_2 bubuk sebagai sumber ion Si^{2+} untuk mendapatkan variasi rasio yang sesuai. Penambahan SiO_2 bubuk untuk masing-masing rasio molar dapat dilihat pada tabel 4.7

Tabel 4.20 Kebutuhan SiO_2 bubuk untuk Variasi Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$

Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$	Kebutuhan SiO_2 bubuk (gram)
Rasio 1:0,1	0,336
Rasio 1:0,2	0,776
Rasio 1:0,3	1,196

Pengaruh variasi rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ terhadap *removal* % fosfat dan amonium dapat dilihat pada Tabel 4.21.

Tabel 4.21. Konsentrasi *Residual* Silika, Fosfat, dan Amonium pada Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ dengan Presipitan MgO

Sampel	Konsentrasi Silika (mg/L)	Konsentrasi Fosfat (mg/L)	Konsentrasi Amonium (mg/L)
Rasio 1:0,1	<i>Not detected</i>	3076,596	531,250
Rasio 1:0,2	<i>Not detected</i>	3234,043	539,060
Rasio 1:0,3	<i>Not detected</i>	4063,830	763,125

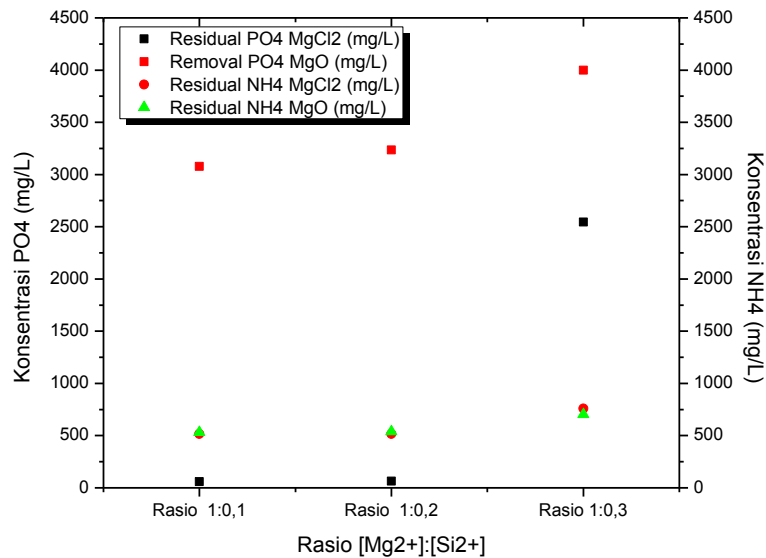
Berdasarkan Tabel 4.21 silika memiliki pengaruh terhadap konsentrasi *residual* fosfat dan amonium. Semakin besar konsentrasi silika, maka *residual* fosfat dan amonium semakin tinggi yang berarti efisiensi *removal* fosfat semakin menurun. Efisiensi *removal* untuk fosfat menurun pada rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,1 menjadi 24,152% dan efisiensi *removal* amonium menurun mencapai 37,273% dengan efisiensi *removal* silika sebesar 100% (Hal tersebut dikarenakan SiO_2

dalam air lebih cenderung terikat oleh ion Mg^{2+} (Chen *et al.*, 2006 dan Zeng *et al.*, 2007). Hasil efisiensi *removal* fosfat dan amonium tidak terlalu tinggi dikarenakan sumber magnesium yang digunakan yaitu MgO yang memiliki kelarutan yang sangat kecil yaitu 0,0086 gr/100 mL (30 °C). Hal tersebut yang menyebabkan kurangnya ion Mg^{2+} mengikat ion PO_4^{3-} karena ketidaksempurnaannya larut dalam air.

4.2.5 Pengaruh Presipitan MgCl_2 dan MgO Terhadap *Removal* % Fosfat dan Amonium

Penelitian ini menggunakan dua sumber magnesium yaitu MgCl_2 dan MgO untuk memvariasikan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ agar mengetahui pengaruh masing-masing terhadap % *removal* fosfat dan amonium. Pada umumnya pengolahan presipitasi *struvite* menggunakan MgCl_2 karena memiliki tingkat kelarutan yang lebih baik daripada MgO dan MgSO_4 namun harganya jauh lebih mahal. Sedangkan presipitan MgO memiliki kelarutan yang lebih kecil daripada MgCl_2 namun memiliki harga yang jauh lebih ekonomis (Alexandra, 2013). Disisi lain bahwa presipitan MgO mampu menaikkan nilai pH jauh lebih cepat daripada MgCl_2 sehingga menggunakan MgO dikarenakan limbah pengolahan dalam penelitian ini sangat asam. Hal tersebut dapat mengurangi penambahan *caustic soda* untuk menaikkan pH pada kondisi basa.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh MgCl_2 dan MgO terhadap % *removal* fosfat dan amonium dengan keadaan pH 9 (optimum) dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ optimum yaitu 3:1:1 dengan variasi konsentrasi Si^{2+} . Gambar 4.22 menunjukkan bahwa dengan menggunakan MgCl_2 lebih efektif dalam mereduksi fosfat. Hal tersebut dapat terlihat pada rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:1:1 efisiensi *removal* fosfat dengan menggunakan presipitan MgCl_2 mencapai 99,90%. Sedangkan untuk presipitan MgO mencapai 96,10%. Berdasarkan urutan keunggulan presipitan dalam mereduksi fosfat adalah $\text{MgCl}_2 > \text{MgSO}_4 > \text{MgO} > \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{MgCO}_3$ (Zeng dan Li, 2006). MgCl_2 yang paling unggul dalam mereduksi fosfat karena memiliki kelarutan yang tinggi. Chimenos *et al.*, (2006) menyatakan bahwa MgO memiliki tingkat *removal* fosfat yang rendah.



Gambar 4.22 Pengaruh MgCl_2 dan MgO Terhadap *Residual* Fosfat dan Amonium dengan pH 9 dan Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:1:1

Efisiensi % *removal* amonium dapat dilihat bahwa presipitan MgCl_2 juga jauh lebih unggul dengan efisiensi *removal* mencapai 72,72%. hasil eksperimen ini ditunjang dengan hasil penelitian dari Fitriana, (2016) yang menghasilkan efisiensi *removal* amonium tertinggi mencapai 72% dengan menggunakan MgCl_2 . Presipitan MgO mempengaruhi efisiensi *removal* amonium kecil dikarenakan tingkat kelarutannya yang kecil sehingga MgO lebih lama dalam mengikat amonium dan fosfat.

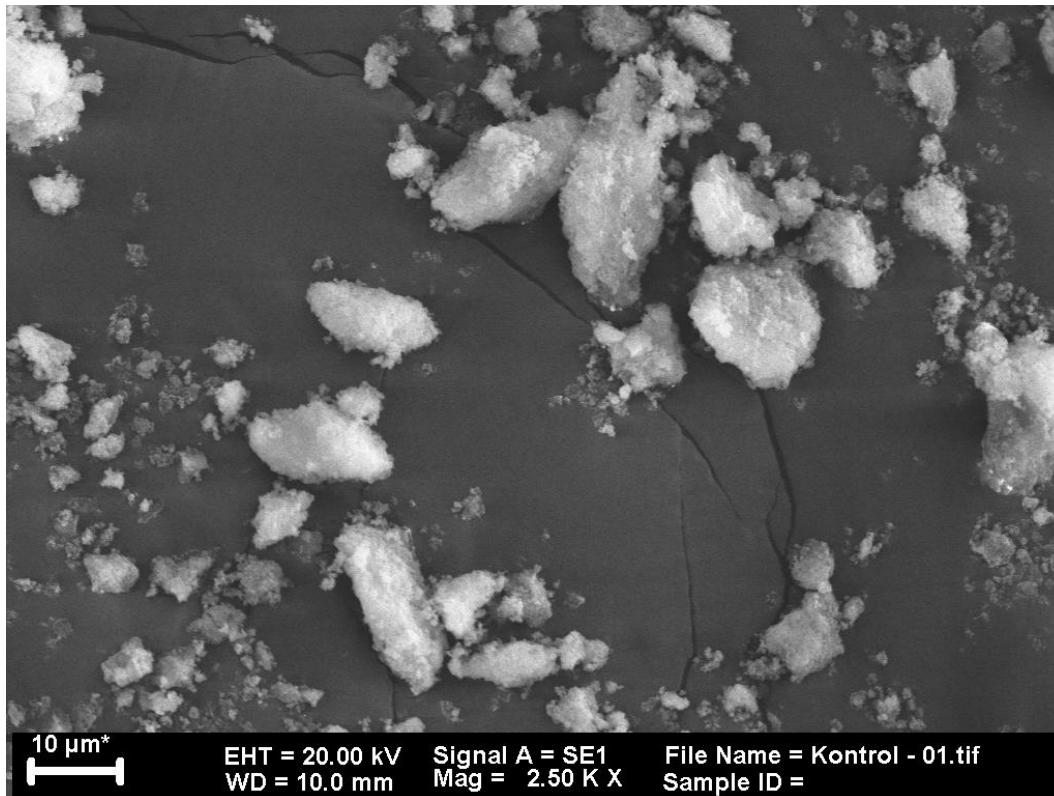
4.2.6 Identifikasi *Struvite* dan Mineral Pengotor Menggunakan SEM-EDX

Analisis *Scanning Electron Microscope* (SEM) dilakukan untuk mengetahui karakteristik morfologi dan struktur kristal. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDX) dilakukan untuk mengetahui komponen-komponen kimia yang terkandung dalam kristal. Analisis dilakukan di Laboratorium Pusat UNDIP Semarang. Analisis SEM dilakukan dengan perbesaran 1000x, dan 2000x.

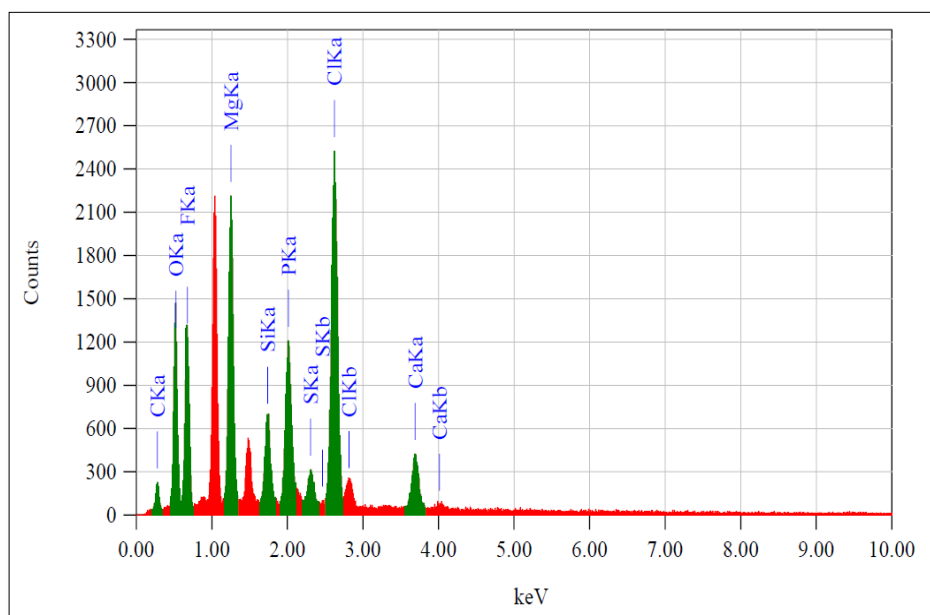
Sampel yang dianalisa adalah ada 3 sampel yaitu presipitat hasil pengolahan dengan perbandingan rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ optimum 3:1:1

dengan pH 9 dengan konsentrasi eksisting ion kalsium dan silika pada limbah pengolahan. Sampel tersebut merupakan sampel kontrol tanpa penambahan ion kalsium dan silika. Dua sampel yang lain adalah sampel perbandingan rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ optimum 3:1:1 dengan pH 9 dengan rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,3 dan rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,3. Pemilihan kedua sampel tersebut didasarkan atas pertimbangan nilai *residual* konsentrasi fosfat dan amonium yang paling rendah dari hasil penelitian.

Berdasarkan penelitian Suguna *et al.*, (2012), kristal *struvite* murni akan memiliki bentuk batang dengan ujung runcing dan permukaannya bersih tanpa cacat. Menurut Liu *et al.*, (2013) bahwa bentuk-bentuk kristal *struvite* dapat berupa *prismatic*, *pyramid*, jarum, runcing, dan tidak beraturan. Gambar 4.23 menunjukkan hasil SEM dari sampel kontrol yaitu perbandingan rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ optimum 3:1:1 dengan pH 9 dengan bentuk kristal yang berbentuk panjang dan runcing. Gambar 4.24 menunjukkan grafik mikroanalisis EDX dan dilengkapi dengan komponen-komponen kimia kristal pada Tabel 4.22. Gambar 4.25 menunjukkan hasil SEM dari sampel penambahan silika dengan rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,3 dengan karakteristik kristal terdapat tumpukan-tumpukan kristal dan keretakan permukaan kristal. Gambar 4.26 menunjukkan grafik mikroanalisis EDX sampel rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,3 dilengkapi dengan Tabel 4.23 menunjukkan komponen-komponen kimianya. Selanjutnya Gambar 4.27 hasil analisis SEM dari sampel penambahan kalsium dengan rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Ca}^{2+}]$ 1:0,3 dengan karakteristik kristal yang rusak. Sedangkan hasil analisis EDX-nya dapat dilihat pada Gambar 4.28 dan Tabel 4.24



Gambar 4.23. Sampel Rasio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:1:1 dengan *Struvite* Berbentuk Bulat Panjang



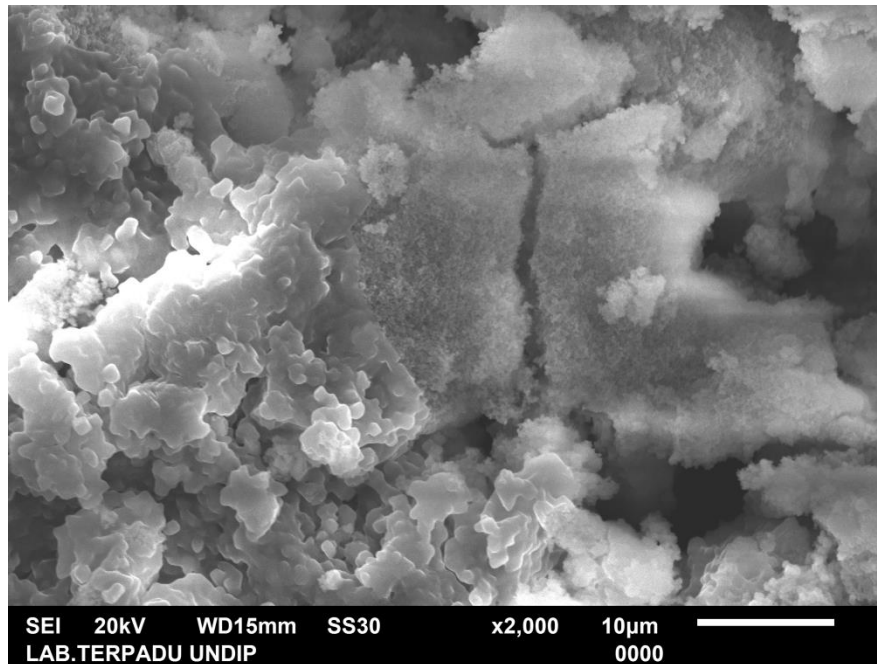
Gambar 4.24 Grafik Mikroanalisis EDX Sampel Rasio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:1:1

Tabel 4.22 Komponen Kimia dalam Presipitat (Kristal) Sampel Rasio
 $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:1:1

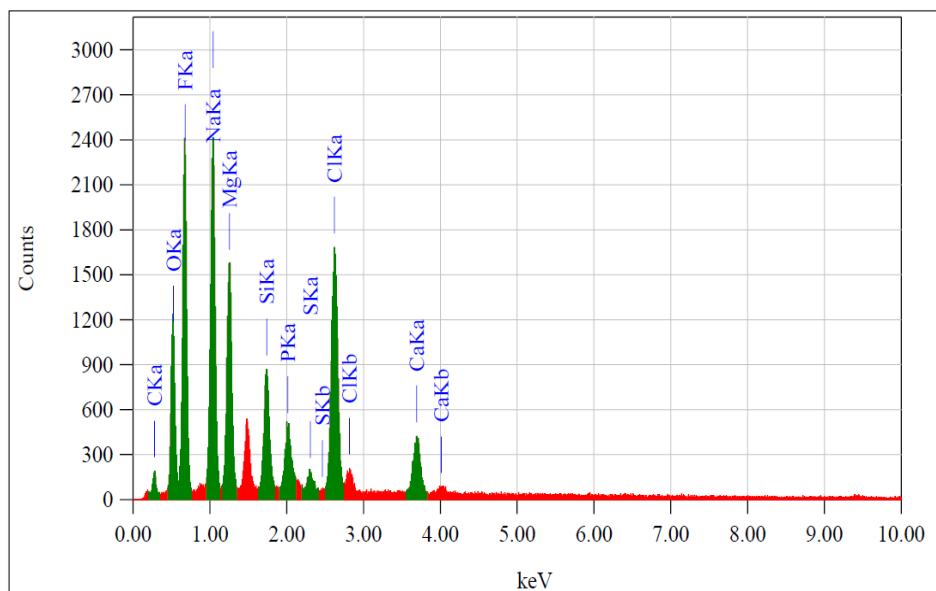
Komponen	Series	(keV)	Mass (%)	Sigma	Mol (%)
C	K-Series	0,277	20,70	0,43	42,31
O	K-Series		19,81		
F	K-Series	0,677	24,25	0,34	31,34
Mg	K-Series	1,253	10,26	0,20	10,36
Si	K-Series	1,739	2,63	0,13	2,30
P	K-Series	2,013	5,64	0,19	2,24
S	K-Series	2,307	1,18	0,09	0,91
Cl	K-Series	2,621	13,01	0,12	9,01
Ca	K-Series	3,690	2,51	0,08	1,54
Total			100,00		100,00

Sumber : Analisis EDX Laboratorium Pusat Terpadu UNDIP Semarang, 2016

Berdasarkan Gambar 4.23 menunjukkan bahwa kristal *struvite* berbentuk bulat dan panjang dengan permukaannya yang kasar. Hal tersebut dikarenakan adanya mineral-mineral lain yang terbentuk akibat adanya ion-ion pengganggu. Mineral pengotor yang terbentuk selama proses presipitasi yang berasal dari ion kalsium, silika, dan florida. Berdasarkan hasil mikroanalisis EDX terdapat beberapa komponen yang ada pada presipitat. Komponen-komponen tersebut adalah F, Ca, Si, dan S. Hal ini diperkuat pada Tabel 4.22 yang menampilkan hasil analisis XRD. Tabel tersebut menunjukkan bahwa komponen F, Ca, Si dan S merupakan ion-ion pengotor yang mempengaruhi pembentukan kristal *struvite*. Gambar 4.25 menunjukkan pengaruh ion silika dalam sampel rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,3 terhadap kerusakan kristal *struvite* sebagai berikut. Gambar 4.26 menunjukkan hasil mikronalisis EDX dari sampel rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,3 dan Tabel 4.23 menunjukkan komponen-komponen kimiawinya yang terkandung dalam kristal. Tabel 4.23 dapat diketahui massa dan juga persentase komponen-komponen kimiawi yang terkandung di dalam presipitat. Tabel tersebut menjelaskan masing-masing komponen kimiawi yang terkandung dalam presipitat diantaranya P, S, Si, Mg, Na, Cl, Ca dan sebagainya. Komponen-komponen tersebut terdapat dalam presipitat hasil pengolahan dari presipitasi *struvite* dengan adanya penambahan ion silika dalam air limbah pengolahan.



Gambar 4.25 Sampel Rasio $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ 1:0,3



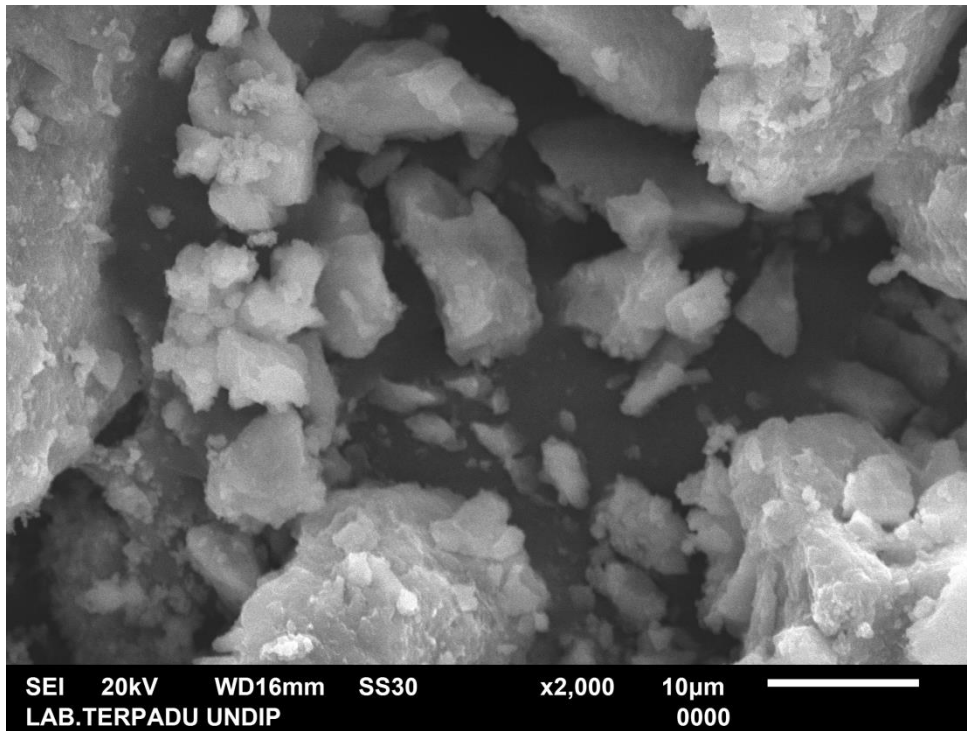
Gambar 4.26 Hasil Mikroanalisis EDX Sampel Rasio $[Mg^{2+}]:[Si^{2+}]$ 1:0,3

Tabel 4.23 Komponen-Komponen Kimia Presipitat pada Sampel Rasio $[\text{Mg}^{2+}]$:
 $[\text{Si}^{2+}]$ 1:0,3

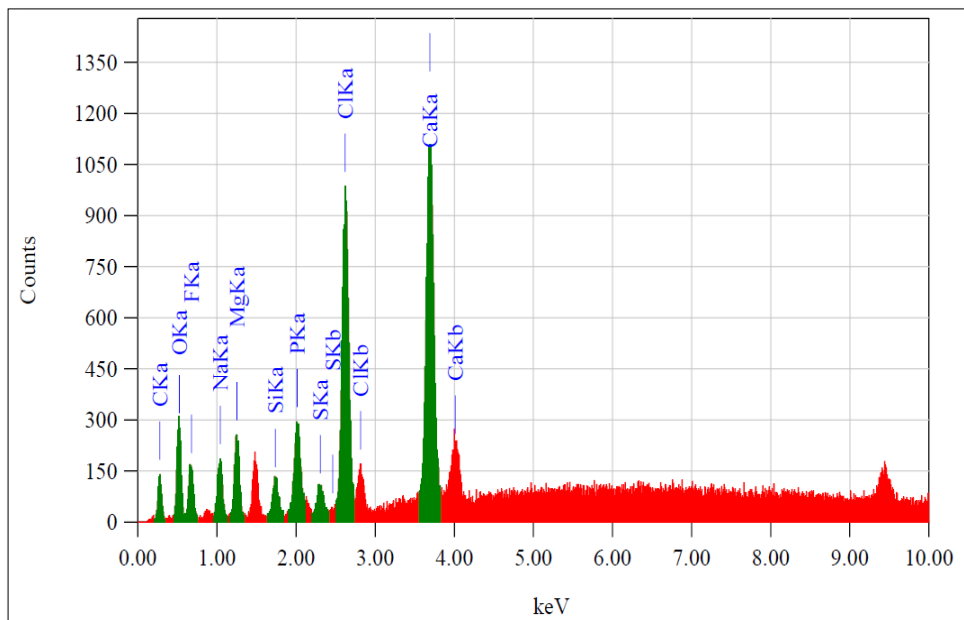
Komponen	Series	(keV)	Mass (%)	Sigma	Mol (%)
C	K-Series	0,277	11,96	0,06	26,62
O	K-Series		18,37		
F	K-Series	0,677	31,57	0,11	44,42
Na	K-Series	1,041	14,03	0,09	8,16
Mg	K-Series	1,253	8,03	0,08	8,83
Si	K-Series	1,739	3,39	0,08	3,23
P	K-Series	2,013	2,00	0,06	0,86
S	K-Series	2,307	0,57	0,03	0,48
Cl	K-Series	2,621	7,83	0,04	5,90
Ca	K-Series	3,690	2,26	0,04	1,50
Total			100,00		100,00

Sumber : Analisis EDX Laboratorium Pusat Terpadu UNDIP Semarang, 2016

Gambar 4.25 menunjukkan bahwa kristal yang berkoloni dengan bentuk segiempat tak beraturan menunjukkan kristal silika yang menutupi atau menyelimuti kristal *struvite* sehingga kristal *struvite* tidak terlihat. Hal tersebut dikarenakan SiO_2^- dalam air lebih cenderung terikat oleh ion Mg^{2+} dengan reaksi kimia pada persamaan 4.3, 4.4, dan 4.5 (Chen *et al.*, 2006 dan Zeng *et al.*, 2007) : Selain itu juga terbentuk mineral-mineral *Chrysotile* ($\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) dan *Sepiolite* ($\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_4$). Silika dapat mengendap pada kondisi lingkungan yang basa dengan pH sekitar 8,5-9 dengan kecepatan lambat dan proses sedimentasi (Gallup *et al.*, 2003). Selain ion silika juga terdapat ion kalsium dalam larutan yang dapat mengurangi kemurnian *struvite* (Wang *et al.*, 2005) seperti pada Gambar 4.27.



Gambar 4.27 Sampel Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,3



Gambar 4.28 Sampel Rasio $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ 1:0,3

Tabel 4.24 Komponen-Komponen Kimia Presipitat pada Sampel Rasio $[Mg^{2+}]$: $[Ca^{2+}]$ 1:0,3

Komponen	Series	(keV)	Mass (%)	Sigma	Mol (%)
C	K-Series	0,277	26,69	0,69	59,42
O	K-Series		17,36		
F	K-Series	0,677	10,55	0,42	13,35
Na	K-Series	1,041	2,88	0,16	1,51
Mg	K-Series	1,253	3,17	0,18	3,14
Si	K-Series	1,739	1,15	0,13	0,98
P	K-Series	2,013	3,01	0,22	1,17
S	K-Series	2,307	1,10	0,13	0,83
Cl	K-Series	2,621	12,48	0,18	8,46
Ca	K-Series	3,690	18,59	0,35	11,15
Total			100,00		100,00

Sumber : Analisis EDX Laboratorium Pusat Terpadu UNDIP Semarang, 2016

Ion pengotorlainnya seperti kalsium dalam larutan dapat memepengaruhi pembentukan *struvite*. Laju pertumbuhan akan terhambat karena ion tersebut memblokir bagian pertumbuhan kristal yang aktif (Fitriana, 2016). Kalsium dalam larutan akan berkompetisi dengan magnesium untuk mengikat fosfat dan membentuk kalsium fosfat atau *hydroxyapatite*. Kalsium ini juga menyebabkan terganggunya kristalisasi *struvite*, mengurangi ukuran kristal dan menghambat pertumbuhan *struvite*. Berdasarkan penelitian Le Corre *et al.*, (2005) dengan kenaikan konsentrasi kalsium dalam larutan menghambat terjadinya kristal *struvite* dan mengarah pada pembentukan materi amorf (Gambar 4.27). Komposisi unsur amorf tersebut dapat diketahui pada Gambar 4.27 dan Tabel 4.24 dengan kandungan komponen kalsium yang paling tinggi kemudian diikuti dengan ion florida yang merupakan bagian dari ion pengotor yang menghambat pembentukan *struvite* (Jones, 2002). Ion florida dapat berinteraksi dengan ion magnesium membentuk MgF_2 (Suguna *et al.*, 2012). Florida ini muncul karena pada limbah pengolahan terdapat konsentrasi eksisting florida sebesar 1,28 mg/L.

Munculnya ion Na dalam presipitat dikarenakan dalam penelitian ini ditambahkan *caustic soda* (NaOH) kristal untuk menaikkan pH menjadi pH 9 dari keadaan asam. Selain itu terdapat ion klorida dikarenakan pada sampel ini yang digunakan adalah sampel dari penambahan sumber magnesium $MgCl_2$. Sehingga dalam presipitat (kristal) terdapat komponen Cl.

Berdasarkan hasil EDX, unsur N tidak terdeteksi oleh EDX, maka unsur N diukur menggunakan *wet-analysis*. Analisa ini dilakukan dengan cara melarutkan sejumlah presipitat ke dalam 5 ml HNO₃ 1 N (Warmadewanthi dan Liu, 2009). Kandungan amonium pada sampel kontrol [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] 3:1:1 yang merupakan paling banyak terbentuknya *struvite* dengan *residual* fosfat dan amonium terbaik mencapai 12,83 mg/gram. Kemurnian *struvite* dapat diasumsikan dengan menggunakan pendekatan kandungan amonium teoritis. Secara teoritis *pure struvite monohidrat* mengandung 90 mg/gram amonium (Kruk *et al.*, 2014). Hal ini dikarenakan tidak satupun *impurity* mineral yang memiliki ikatan N. Rumus yang digunakan ditampilkan pada persamaan (4.6).

$$\begin{aligned} Purity &= [NH_4]_{\text{eksp}} / 90 \text{ (mg/gram)} \dots\dots\dots(4.6) \\ &= 12,83 \text{ mg/gram} / 90 \text{ mg/gram} \\ &= 14,26\% \end{aligned}$$

Dengan demikian, kemurnian *struvite* dalam presipitat diperkirakan 14,26%. Menurut permodelan, presipitat yang terbentuk adalah 0,0353 mol/L limbah. Jumlah presipitat eksperimental tidak dihitung secara langsung, oleh karena itu presipitat yang terbentuk dapat diperkirakan menggunakan rumus berikut:

$$\begin{aligned} \text{Massa presipitat} &= \text{Massa } struvite \text{ (model)} / Purity \text{ struvite} \\ &= (\text{mol} * Mr) / 0,1426 \\ &= (0,0353 * 245) / 0,1426 \\ &= 60,64 \text{ gram} \end{aligned}$$

Penelitian ini menunjukkan bahwa *struvite* memiliki kemurnian sebesar 14,26%. Hal tersebut dikarenakan pada limbah pengolahan yang digunakan dalam penelitian ini sudah terdapat ion-ion pengganggu yang dapat menghambat pembentukan dan kemurnian *struvite*. Ion-ion tersebut diantaranya adalah silika, kalsium, florida, natrium, dan klorida yang dapat mengurangi kemurnian *struvite* serta pembentukannya.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat diambil kesimpulan sebagai berikut.

1. Penelitian ini menghasilkan pH optimum dalam penelitian yaitu pH 9 dengan *residual* fosfat 4,25 mg/L dan amonium 31,25 mg/L menggunakan presipitan MgCl_2 . Penelitian dengan penambahan MgO untuk pH optimum 9 dengan *residual fosfat* 165,96 dan *residual amonium* 31,25 mg/L.
2. Rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ optimum untuk perlakuan dengan penambahan presipitan MgCl_2 dan MgO adalah rasio 3:1:1 dengan efisiensi *removal* fosfat mencapai 99,9% dan 96,10%. Kemurnian *struvite* hanya mencapai 14,26% karena adanya pengaruh ion-ion pengganggu.
3. Kalsium dan silika memiliki pengaruh negatif terhadap *recovery* amonium dan fosfat dengan efisiensi *removal* fosfat dan amonium hanya mencapai 40%. Kalsium dan silika juga memiliki pengaruh negatif terhadap pembentukan *struvite* yang dibuktikan dengan hasil uji SEM-EDX dengan mengetahui struktur dan morfologi kristal *struvite* yang mengalami kerusakan dan terbentuknya presipitat-presipitat selain *struvite*.
4. Presipitan MgCl_2 lebih efektif daripada presipitan MgO dalam proses presipitasi *struvite* dengan persentase *removal* fosfat 3,8% lebih baik daripada presipitan MgO.

5.2 Saran

Berdasarkan hasil penelitian ini masih terdapat beberapa kekurangan dan juga perbaikan untuk penelitian selanjutnya. Saran untuk penelitian selanjutnya diantaranya sebagai berikut.

1. Perlu dilakukan identifikasi kadar ion-ion pengganggu yang terdapat pada limbah cair pengolahan untuk mengetahui potensi pengolahan menggunakan presipitasi *struvite*.

2. Silika dan kalsium memiliki pengaruh negatif terhadap pengolahan *struvite*, sehingga perlu dilakukan *pre-treatment* untuk mengurangi konsentrasi silika dan kalsium dengan pengolahan fisik atau kimiawi agar dihasilkan *struvite* dengan kemurnian yang tinggi.
3. Pengolahan *struvite* untuk *recovery* amonium dan fosfat pada pengolahan limbah cair industri pupuk memerlukan pengolahan lanjutan agar konsentrasi *residual* amonium dan fosfat mencapai standar baku mutu yang ditetapkan.
4. Sumber magnesium $MgCl_2$ lebih efektif daripada MgO dalam pengolahan *struvite* untuk *recovery* amonium dan fosfat pada limbah cair industri pupuk. Namun tidak terlalu signifikan perbandingannya, sehingga disarankan untuk industri pupuk menggunakan MgO karena lebih ekonomis dan secara teknis untuk *recovery* amonium dan fosfat mampu mencapai lebih dari 95%.

DAFTAR PUSTAKA

- Abbona, F., Lundager, M.H.E., dan Boistelle, R. 1988. *The Final Phases of Calcium and Magnesium Fosfats Precipitated from Solutions of High to Medium Concentration*. Journal of Crystal Growth. Vol. 89, No. 13. Hal. 592-602.
- Ali, M. I., Schneider, P. A., dan Hudson, N. 2003. "Assessing nutrient recovery from piggery effluents". MODSIM03 NZ.
- Anggrainy, A. D., Bagastyo, A. Y., dan Hermana, Joni. 2014. *Pengaruh pH dan Kecepatan Pengadukan Terhadap Proses Kristalisasi Fosfat Berkonsentrasi Rendah dalam Air Limbah*. Seminar Nasional Teknologi Lingkungan XI. Hal. 23-29.
- Ariyanto, E., dan T.K Sen. 2013. *Impact of Various Physico-chemical Parameters on Spontaneous Nucleation of Struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) Formation in a Wastewater Treatment Plant: Kinetic and Nucleation Mechanism*. Desalination and Water Treatment. Hal. 1-12.
- Ariyanto, E., T.K Sen, dan H.M. Ang. 2014. *The Influence of Various Physico-chemical Process Parameters on Kinetics and Growth Mechanism of Struvite Crystallisation*. Advanced Powder Technology. Vol. 25, No.2. Hal. 682-694.
- Ariyanto, E., Melani, A., Anggraini, T. 2015. *Penyisihan PO_4 dalam Air Limbah Rumah Sakit untuk Produksi Pupuk Struvite*. Seminar Nasional dan Teknologi 2015. Hal. 1-8
- Benjamin, S., Sebastian, D. P., Hariharan, M. 2002. *Phytomorphol*. Vol. 52, No. 4. Hal. 137-144.
- Booker, N. A., Priestley, A. J. dan Fraser, I.H. 1999. *Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery*. Environmental Technology. Vol. 20. Hal. 777- 782.
- Bouropoulos, N.Ch. dan Koutsoukos, P.G. 2000. *Spontaneous Precipitation of Struvite from Aqueous Solutions*. Journal of Crystal Growth. Vol. 213. Hal. 381-388
- Bowers, K. E. 2004. *Development of a Struvite Crystallizer for Reducing Phosphorus in Effluent from Livestock Waste Lagoons*. PhD. North Carolina State University.

- Burns, R., Moody, L., Walker, F., dan Raman, D. 2001. *Laboratory and in-situ Reductions of Soluble Phosphorus in Swine Waste Slurries*. Environmental Technology. Vol. 22, No. 11. Hal. 1213-1278
- Chang, M. F., dan Liu, J. C. 2007. *Precipitation Removal of Fluoride from Semiconductor Wastewater*. Journal of Environmental Engineering. Vol. 133, No. 4. Hal. 419-425.
- Chauhan, Chetan K., dan Joshi Mihirkumar J. 2014. *Growth and Characterization of Struvite- Na Crystals*. Journal of Crystal Growth. Vol. 401, Hal. 221-226.
- Chimenos, J. M., Fernandez, A. I., Hernandez, A., Haurie, L., Espiell, F., dan Ayora, C. 2006. *Optimization of phosphate removal in anodizing aluminum wastewater*. Water Res. Vol. 40. Hal. 137-143
- Corre, K. S. L., Jones, V. E., Hobbs, P., dan Parsons, S. A. 2005. *Impact of Calcium on Struvite Crystal Size, Shape and Purity*.
- Corre, K. S. L., Jones, V. E., Hobbs, P., dan Parsons, S. A. 2007. *Agglomeration of Struvite Crystal*. Water Research. Vol. 41, No. 3. Hal. 419-425.
- Demeestere, K., Smet, E., Van Langenhove, H., dan Galbacs, Z. 2001. *Optimalisation of Magnesium Ammonium Phosphate precipitation and its Applicability to the Removal of Ammonium*. Environmental Technology. Vol. 22, No. 12. Hal. 1419-1428.
- Dhakal, S. 2010. *A Laboratory Study of Struvite Precipitation for Phosphorus Removal from Concentrated Animal Feeding Operation Wastewater*. Masters Theses. Paper 6724.
- Driver, J., Lijmbach, D., dan Steen, I. 1999. *Why Recovery Phosphorus for Recycling and How?*. Environmental Technology. Vol. 20, No. 7. Hal. 651-662.
- Doyle, J. D. dan Parsons, S. A. 2002. *Struvite Formation, Control and Recovery*. Water Research. Vol. 36, No. 16. Hal. 3925-3940.
- Durrant, A. E., Scrimshaw, M. D., Stratful, I., dan Lester, J. N. 1999. *Review of the Feasibility of Recovering Phosphate from Wastewater for Use As a Raw Material by the Phosphate Industry*. Environmental Technology. Vol. 20, No. 7. Hal. 749-758.

- Escudero, A., Blanco, F., Lacalle, A., dan Pinto, M.,. 2015. *Struvite precipitation for ammonium removal from anaerobically treated effluents*. Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol. 3. Hal. 413–419.
- Ferreiraa, João G., Jesper H. A., Angel, B., Suzanne, B. B., Jordi, C., Margarida, C. da S., Esther, G., Anna-Stiina, H., Christoph, H., Lydia, I., Christiane, L., Alain, M., Paul, T., Nicolas, H. dan Ulrich, C. 2011. *Overview of eutrophication indicators to assess environmental status within the European Marine Strategy Framework Directive*. Estuarine, Coastal and Shelf Science. Vol.93. Hal. 117-131.
- Gaterell, M.R., Gay, R., Wilson, R., Gochin, R.J. dan Lester, J.N. 2000. *An Economic and Environmental Evaluation of the Opportunities for Substituting Phosphorus Recovered From Wastewater Treatment Works in Existing UK Fertiliser Markets*. Environmental Technology. Vol. 21. Hal. 1067-1084
- Gunay, Ahmet, et.al. 2008. *Use of Magnesit As a Magnesium Source for Amonium Removal from Leachate*. Journal of Hazardous Materials. Vol.156, No.1. Hal. 619-623.
- Hug, Alexandra, Udert, Kai.M. 2013. *Struvite Precipitation from Urine with Electrochemical Magnesium Dosage*. Sciverse ScienceDirect. Vol. 47. Hal. 289-299.
- Hutnik, Nina, et.al. 2013. *Fosfats (V) Recovery from Phosphorus Mineral Fertilizers Industry Wastewater by Continuous Struvite Reaction Crystallization Process*. Water Research. Vol. 47, No. 12. Hal. 3635-3643.
- Jones, A. G. 2002. *Crystallization Process System*. Butterworth. Heinemann : UK
- Khai, N. M. dan Hoang, T. Q. T. 2012. *Chemical Precipitation of Ammonia and Fosfat from Nam Son Landfill Leachate, Hanoi*. Iranica Journal of Energy & Environment 3 (Special Issue on Environmental Technology). Vol.3, No.1. Hal. 32-36.
- Kim, D., Kim, J., Ryu, H.-D., dan Lee, S.-I. 2007^b. *Effect of Mixing on Spontaneous Struvite Pecipitation from Semiconductor Wastewater*. Journal of Bioresource Technology. Vol. 100. Hal. 74–78.

- Kofina, A.N. dan Koutsoukos, P.G. 2004. *Nucleation and Growth of Struvite from Synthetic Wastewater*. International Conference on struvite: its role in phosphorus recovery and reuse, Cranfield (UK)
- Kofina, A.N., Demadis, K.D., dan Koutsoukos, P.G., 2007. *The effect of Citrate and Phosphocitrate on Struvite Spontaneous Precipitation*. Crystal Growth & Design 7. Hal. 2705–2712.
- Koutsoukos, P.G., Kofina, A.N., dan Klepetsanis, P.G. 2003. *Exploration of Alternatives for Phosphorus Recovery from Wastewater by Crystallisation*. WASIC workshop : Istanbul (Turkey).
- Kruk, J.D., Elektorowicz, M., dan Oleoszkiewicz, J.A. 2014. *Struvite Precipitation and Phosphorous Removal Using Magnesium Sacrificial Anode*. Journal of Chemosphere. Vol. 10.
- Kozik, A., et al. 2014. *Continuous Reaction Crystallization of Struvite from Diluted Aqueous Solution of Fosfat (V) Ions in the Presence of Magnesium Ions Excess*. Chemical Engineering Research and Design. Vol. 92. Hal 481-490.
- Kumar, R. dan Pal, P. 2013. *Turning Hazardous Waste Into ValueAdded Products: Production and Characteristization of Struvite Ammonical Waste with New Approaches*. Journal of Cleaner Production. Vol. 43, No.14. Hal. 59-70.
- Kusmayanti, A. dan Febriyani, W. 2013. *Pengelolaan Limbah Cair Unit Produksi III PT Petrokimia Gresik*. Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.
- Liang, M. 2009. *New Possibilities Of MagnesiumUtilization In Wastewater Treatment And Nutrients Recovery*. Master Thesis. KTH-Water, Sewage and Waste Technology Department of Land and Water Resources Engineering Royal Institute of Technology (KTH) SE-10044 STOCKHOLM : Sweden.
- Li, Z., Ren, X., Zou, J., Liu, Y., Duan, E., Yang, J.,Chen, P. dan Wang, Y. 2012. *Struvite Precipitation for Ammonia Nitrogen Removal in7-Aminocephalosporanic Acid Wastewater*. Molecules.Vol. 17, No. 4. Hal. 2126-2139.
- Mamais, D., Pitt, P.A., Cheng, Y.W., Loiacono, J. dan Jenkins, D. 1994. *Determination of Ferric Chloride Dose to Control Struvite Precipitation in*

- Anaerobic Sludge Digesters*. Water Environmental Research. Vol. 66, No. 5. Hal. 912-918.
- Musvoto, E.V, Wentzel, M.C. dan Ekama, G.A. 2000. *Integrated chemical-Physical Processes Modelling Part II - Simulating Aeration Treatment of Anaerobic Digester Supernatants*. Water Research. Vol. 34. No. 6. Hal. 1868-1880.
- Münch, von E. dan Barr, K. 2001. *Controlled Struvite Crystallization for Removing Phosphorus from Anaerobic Digester Sidestreams*. Water Res. Vol. 35, No. 3. Hal. 151-9.
- Nassef, E. 2012. *Removal of Phosphorous Compounds by Electrochemical Technique*. Engineering Science and Technology: An International Journal (ESTIJ). ISSN: 2250-3498. Vol. 2, No. 3.
- Ohlinger, K. N., Young, T. M., dan Schroeder, E. 1998. *Predicting Struvite Formation in Digestion*. Water Research. Vol. 32, No. 12. Hal. 3607-3614.
- Ohlinger, K. N., Young, T. M., dan Schroeder, E. D. 1999. *Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater*. Journal of Environmental Engineering. Vol. 125, No. 8. Hal. 730-737.
- Parsons, S.A., Wall F., Doyle, J., Oldring, K., Churchley, J. 2001. *Assessing the Potential for Struvite Recovery at Sewage Treatment Works*. Environmental Technology. Vol. 22, No. 11. Hal. 1279-1286.
- Peraturan Daerah Provinsi Jawa Tengah. 2012. *Peraturan Daerah Provinsi Jawa Tengah Nomor 5 Tahun 2012 Perubahan Atas Peraturan Daerah Provinsi Jawa Tengah Nomor 10 Tahun 2004 tentang Baku Mutu Air Limbah untuk Kegiatan Industri*. Peraturan Daerah Provinsi Jawa Tengah : Jawa Tengah.
- Pratama, R.R.P. 2015. *Recovery Amonium dan Fosfat Limbah Cair PT PetrokimiaGresik melalui Proses Presipitasi menggunakan Magnesium*. Tugas Akhir. ITS : Surabaya.
- Priestley, A.J., Cooney, E., Booker, N.A. dan Fraser, I.H. 1997. *Nutrients in Wastewaters-Ecological Problem or Commercial Opportunity*. Proceedings of the 17th Federal Convention of the Australian Water and Wastewater Association. Melbourne. Vol. 1. Hal. 340-346.

- Rahaman, M. S., Ellis, N. dan Mavinic, D.S. 2008. *Effects of Various Process Parameters on Struvite Precipitation Kinetics and Subsequent Determination of Rate Constants*. Wat. Sci. tech. Vol. 57, No.5. Hal. 647 – 654.
- Rawn, A.M., Banta, A. P., dan Pomeroy, R. 1939. *Multiple-stage sewage sludge digestion*. Transactions of ASCE.Vol. 105. Hal. 93-132.
- Ronteltap, M., Maurer, M., dan Gujer, W. 2007. *Struvite Precipitation Thermodynamics in Source-Separated Urine*. Water Research.Vol. 5. Hal. 977–984.
- Shalaby, M.S., dan S. El-Rafie. 2014. *Struvite Precipitation and Phosphorous Removal from Urine Synthetic Solution : Reaction Kinetic Study*. Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis. Vol. 10, No. 1. Hal. 88-97.
- Stumm, W., dan Morgan, J. J. 1996. *Aquatic Chemistry*, 3rd ed. New York : John Wiley and Sons Inc.
- Türker, M. dan Çelen, I. 2010. *Chemical Equilibrium Model of Struvite Precipitation from Anaerobic Digester Effluents*.Turkish J. Eng. Env. Sci. Vol. 34. Hal. 39 – 48.
- Wang J. 2003. *Physical and Chemical Factors in Struvite Precipitation in CAFO Wastewater*.
- Wang, J., Burken, J. G., Zhang, X., dan Surampalli, R. 2005. *Engineered Struvite Precipitation: Impacts of Component-ion Molar Ratios and pH*. Journal of Env. Eng. Vol. 131, No. 10. Hal. 1433.
- Wang, J., Burken, J.G., dan Zhang, X.Q. 2006. *Effect of Seeding Materials and Mixing Strength on Struvite Precipitation*. Water Environmental Research. Vol. 78. Hal. 125–132.
- Warmadewanthi dan Liu, J.C. 2009^a. *Recovery of Fosfat and Amonium as Struvite from Semiconductor Wastewater*.Separation and Purification Technology.Vol. 64, No. 1-3. Hal. 368- 373.
- Zeng, L., dan Li, X. 2006. *Nutrient Removal from Anaerobically Digester Cattle Manure by Struvite Precipitation*. Journal of Enviromental Enggineering and Science. Vol. 5 Issue 4. Hal. 285-293.

LAMPIRAN A

PERHITUNGAN

A. Perhitungan Kebutuhan MgCl₂

Konsentrasi Mg²⁺ yang ditambahkan mengacu pada kadar NH₄⁺ eksisting pada air limbah. Misalnya rasio molar [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] sebesar 1 : 1 : 1 dan kadar NH₄⁺ pada air limbah sebesar 859,375 mg/L. Maka Mg²⁺ yang dibutuhkan sebesar:

$$\begin{aligned} \text{Mg}^{2+} &= 1 * \text{NH}_4^+ \\ &= 1 * 859,375 \text{ mg/L} : \text{Mr NH}_4^+ \\ &= 1 * 0,859375 \text{ g/L} : 18 \text{ g/mol} \\ &= 0,04774 \text{ mol} \\ \text{Mg}^{2+} (\text{mg/L}) &= 0,04774 * \text{Mr Mg} \\ &= 0,04774 * 24 \\ &= 1,14583 \text{ g/L} \\ &= 1145,83 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

Kadar magnesium dalam air limbah sebanyak 422,4 mg/L maka magnesium yang perlu ditambahkan sebanyak 723,43 mg/L. Air sampel sebanyak 500 ml. maka MgCl₂ yang ditambahkan sebanyak :

$$\begin{aligned} \text{Berat MgCl}_2 &= 723,43 \text{ mg/L} * 0,5 \text{ L} * 203,30/24 \\ &= 3064,027 \text{ mg} \\ &= 3,064 \text{ g} \end{aligned}$$

Berikut ini hasil perhitungan kebutuhan MgCl₂ dalam 0,5 L limbah untuk setiap rasio molar:

$$\begin{aligned} \text{MgCl}_2 \text{ untuk rasio molar } 1 : 1 : 1 &= 3,064 \text{ g} \\ \text{MgCl}_2 \text{ untuk rasio molar } 2 : 1 : 1 &= 7,9165 \text{ g} \\ \text{MgCl}_2 \text{ untuk rasio molar } 3 : 1 : 1 &= 12,77 \text{ g} \end{aligned}$$

B. Kebutuhan MgO

Konsentrasi Mg²⁺ yang ditambahkan mengacu pada kadar NH₄⁺ eksisting pada air limbah. Misalnya rasio molar [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] sebesar 1 : 1 : 1

dan kadar NH_4^+ pada air limbah sebesar 859,375 mg/L. Maka Mg^{2+} yang dibutuhkan sebesar:

$$\begin{aligned}\text{Mg}^{2+} &= 1 * \text{NH}_4^+ \\ &= 1 * 859,375 \text{ mg/L} : \text{Mr NH}_4^+ \\ &= 1 * 0,859375 \text{ g/L} : 18 \text{ g/mol} \\ &= 0,04774 \text{ mol} \\ \text{Mg}^{2+} (\text{mg/L}) &= 0,04774 * \text{Mr Mg} \\ &= 0,04774 * 24 \\ &= 1,14583 \text{ g/L} \\ &= 1145,83 \text{ mg/L}\end{aligned}$$

Kadar magnesium dalam air limbah sebanyak 422,4 mg/L maka magnesium yang perlu ditambahkan sebanyak 723,43 mg/L. Air sampel sebanyak 500 ml. maka MgO yang ditambahkan sebanyak :

$$\begin{aligned}\text{Berat MgO} &= 723,43 \text{ mg/L} * 0,5 \text{ L} * 40,304/24 \\ &= 607,44 \text{ mg} \\ &= 0,60744 \text{ g}\end{aligned}$$

Berikut ini hasil perhitungan kebutuhan MgO dalam 0,5 L limbah untuk setiap rasio molar:

$$\text{MgO untuk rasio molar } 1 : 1 : 1 = 0,60744 \text{ g}$$

$$\text{MgO untuk rasio molar } 2 : 1 : 1 = 1,569 \text{ g}$$

$$\text{MgO untuk rasio molar } 3 : 1 : 1 = 2,5316 \text{ g}$$

C. Perhitungan Kebutuhan PO_4^{3-} untuk Limbah Penelitian

$$\text{Kadar fosfat awal} = 1965,957 \text{ mg/L}$$

$$\text{Kadar amonium awal} = 2031,25 \text{ mg/L}$$

Konsentrasi PO_4^{3-} yang ditambahkan mengacu pada kadar NH_4^+ eksisting pada air limbah. Misalnya rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ sebesar 1 : 1 : 1 dan kadar NH_4^+ pada air limbah sebesar x mg/L. Maka PO_4^{3-} yang dibutuhkan sebesar :

$$\begin{aligned}\text{PO}_4^{3-} &= \text{NH}_4^+ \\ &= 2031,25 \text{ mg/L} : \text{Mr NH}_4^+ \\ &= 0,203125 \text{ g/L} : 18 \text{ g/mol} \\ &= 0,1128472 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{PO}_4^{3-} \text{ (mg/L)} &= 0,1128472 \text{ mol/L} \cdot \text{Mr PO}_4^{3-} \\
&= 0,1128472 \text{ mol/L} \cdot 95 \text{ g/mol} \\
&= 10,72048 \text{ g/L} \\
&= 10720,48 \text{ mg/L}
\end{aligned}$$

Limbah fosfat yang ditambahkan jika kadar fosfat sebesar 6514,894 mg/L, maka fosfat yang ditambahkan sebesar :

PO_4^{3-} yang ditambahkan untuk 1 L limbah:

$$V_1 \cdot M_1 = V_2 \cdot M_2$$

$$1 \text{ L} \cdot 8754,527 \text{ mg/L} = V_2 \cdot 6514,894 \text{ mg/L}$$

$$V_2 = 1,343 \text{ L}$$

$$\text{PO}_4^{3-} \text{ untuk 500 mL sampel : } 1,343 \text{ L} \cdot 0,5 = 0,6715 \text{ L}$$

$$y = 0,6715 \text{ L} = 671,5 \text{ mL}$$

Limbah yang dibutuhkan sebanyak 30 liter

$$\text{Amonium : fosfat} = 1 \text{ L} : 1,343 \text{ L}$$

$$1 : 1,343 = x : (30 - x)$$

$$X = 12,08 \text{ L}$$

$$\text{Limbah IPAL} = x \text{ L} = 12,08 \text{ L}$$

$$\text{Limbah fosfat} = 30 - x = 17,92 \text{ L}$$

Kadar setelah pencampuran :

$$\text{Amonium} = 859,375 \text{ mg/L}$$

$$\text{Fosfat} = 4263,83 \text{ mg/L}$$

Rasio molar amonium : fosfat setelah pencampuran =

$$\begin{aligned}
&[\text{C. amonium} : \text{Mr NH}_4^+ \cdot \text{Mr PO}_4^{3-}] : \text{C. Fosfat} = \\
&[859,375 \text{ mg/L} : 18 \cdot 95] : 4263,83 \text{ mg/L} = 1 : 1,06
\end{aligned}$$

D. Konversi Gradien ke rpm

Rumus yang digunakan untuk merubah gradien ke rpm adalah :

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu \cdot V}}$$

$$P = N^3 \cdot D^5 \cdot Kt \cdot \rho$$

Dimana :

P = power

N = kecepatan impeller (rpm)

D = diameter impeller (m)

μ = viskositas (Pa/s)

V = volume (m^3)

G = gradien kecepatan (s^{-1})

Kt = konstanta impeller

ρ = massa jenis (kg/m^3)

Alat yang akan digunakan untuk mengaduk adalah Jar-test dengan spesifikasi berikut ini :

D = 70 mm = 0,07 m

Pengadukan dilakukan selama 60 menit (3600 detik). Jika volume larutan yang akan diaduk sebanyak 500 ml ($0,0005 \text{ m}^3$) dan viskositasnya sebesar 0,0008949 Pa/s. Dimana Kt = 1,12 dan $\rho = 999,7 \text{ kg/m}^3$. Maka perhitungan konversi gradien sebagai berikut :

$$\text{Gradien} * t_d = 10^6$$

$$\text{Gradien} = \text{Gradien} * t_d : t_d$$

$$= 10^6 : 3600 \text{ s}$$

$$= 277,778 \text{ s}^{-1}$$

$$P = G^2 * \mu * V$$

$$= 277,778^2 * 0,0008949 * 0,0005$$

$$= 0,03453 \text{ N.m/s}$$

$$N = [P : (D^5 * Kt * \rho)]^{1/3}$$

$$= [0,03453 : (0,07^5 * 1,12 * 999,7)]^{1/3}$$

$$N = 158,248 \text{ rps}$$

$$= 158 \text{ rpm}$$

LAMPIRAN B

PROSEDUR ANALISA

A. Analisa *Fosfat*

- **Bahan dan alat**

1. Larutan Ammonium Molybdate
2. Larutan Klorid Timah
3. Labu erlenmeyer 100 ml 2 buah
4. Spektrofotometer dan kuvet
5. Pipet 25 ml, 10 ml, 5 ml

- **Prosedur percobaan**

1. Ambil 2 buah labu erlenmeyer 100 ml, isi masing-masing labu erlenmeyer dengan sampel limbah dan aquadest (sebagai blanko) sebanyak 25 ml
2. Tambahkan 1 ml larutan Ammonium Molybdate
3. Tambahkan 3 tetes larutan Klorid Timah
4. Homogenkan dan biarkan selama 7 menit
5. Baca absorbansinya pada spektrofotometer dengan panjang gelombang 650 μm .
6. Hitung kadar *fosfat*-nya berdasarkan persamaan garis pada kurva kalibrasi, dimana x adalah kadar *fosfat* dan y adalah nilai absorbansi.

B. Analisa *Amonium*

- **Bahan dan alat**

1. Larutan Garam Signet
2. Larutan Nessler
3. Labu erlenmeyer 100 ml 2 buah
4. Spektrofotometer dan kuvet
5. Pipet 25 ml, 10 ml, 5 ml

- **Prosedur percobaan**

1. Ambil 2 buah labu erlenmeyer 100 ml, isi masing-masing labu erlenmeyer dengan sampel limbah dan aquadest (sebagai blanko) sebanyak 25 ml
2. Tambahkan 1 ml larutan Nessler
3. Tambahkan 1,25 ml larutan Garam Signet
4. Homogenkan dan biarkan selama 10 menit
5. Baca absorbansinya pada spektrofotometer dengan panjang gelombang 410 μm .
6. Hitung kadar *amonium*-nya berdasarkan persamaan garis pada kurva kalibrasi, dimana x adalah kadar *amonium* dan y adalah nilai absorbansi.

C. Analisa Kalsium

- **Bahan dan alat**

1. Asam Nitrat (HNO_3) pekat
2. Asam Klorida (HCL) pekat
3. Larutan SrCl_2 1000 ppm
4. Larutan induk Ca^{2+} 1000 ppm
5. Aquades
6. Sampel limbah cair pupuk
7. Gelas beker 100 ml
8. Gelas ukur
9. Labu ukur
10. Pipet volume
11. AAS (*Atomic Absorption Spectrometry*)
12. Corong
13. Kaca Arloji
14. Pipet Tetes
15. Ball Pipet
16. Kertas Saring

- **Pembuatan Larutan Standar Ca^{2+}**

1. Mengambil sebanyak 1 mL larutan induk Ca^{2+} 1000 ppm menggunakan pipet volume.
2. Lalu mengencerkannya ke dalam labu ukur 10 mL menggunakan akuades menjadi larutan Ca^{2+} 100 ppm.
3. Mengambil sebanyak 5 mL larutan Ca^{2+} 100 ppm, lalu mengencerkannya dalam labu ukur 50 mL menggunakan akuades menjadi larutan Ca^{2+} 10 ppm.
4. Membuat larutan standar Ca^{2+} berbagai konsentrasi dengan menggunakan perhitungan :

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

- v **Larutan Standar Ca^{2+} 2 ppm**

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$10 \times V_1 = 2 \times 10$$

$$V_1 = 2 \text{ mL}$$

- v **Larutan Standar Ca^{2+} 4 ppm**

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$10 \times V_1 = 4 \times 10$$

$$V_1 = 4 \text{ mL}$$

- v **Larutan Standar Ca^{2+} 6 ppm**

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$10 \times V_1 = 6 \times 10$$

$$V_1 = 6 \text{ mL}$$

- v **Larutan Standar Ca^{2+} 8 ppm**

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$10 \times V_1 = 8 \times 10$$

$$V_1 = 8 \text{ mL}$$

- v **Larutan Standar Ca^{2+} 10 ppm**

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$100 \times V_1 = 10 \times 10$$

$$V_1 = 1 \text{ mL}$$

5. Lalu ditambahkan larutan SrCl_2 sebanyak 1 mL pada masing-masing labu ukur, selanjutnya diencerkan dengan menggunakan aquades sampai tanda batas 10 mL.

- **Preparasi Sampel**

1. Memipet larutan sampel dengan menggunakan pipet volume 5 mL.
2. Lalu dilarutkan dalam air suling 10 mL (7,5 HCl pekat : 2,5 mL HNO_3 pekat).
3. Lalu dipanaskan di atas *hotplate* dan menutup gelas beker dengan menggunakan kaca arloji.
4. Lalu dipanaskan hingga volume tinggal setengahnya lalu hasil campuran tersebut disaring menggunakan kertas saring.
5. Dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan ditambahkan larutan SrCl_2 1 mL lalu diencerkan dengan aquades sampai tanda batas.
6. Kemudian diambil 1 mL dan diencerkan dengan aquades hingga volume 10 mL.

- **Persiapan alat**

1. Menyalakan kompresor dan gas
2. Menyalakan AAS
3. Memeriksa spektrum AAS
4. Melengkapi parameter
5. Memilih lampu katoda Ca

D. Analisa Silika

- **Alat dan Bahan**

1. Wadah Plastik (Bebas Silika)
2. Spektrofotometer, 410 nm, kuvet 1 cm atau lebih
3. Neraca Analitik
4. Labu Takar 100 mL dan 1000 mL
5. Natrium Bikarbonat (NaHCO_3)
6. Asam Sulfat (H_2SO_4 1N)
7. Asam Klorida (HCl 1:1)
8. Amonium Molibdat

Ditimbang 10 gram $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kemudian dilarutkan sampai 100 mL dengan air limbah. Proses pelarutan dapat dibantu dengan menggunakan *magnetic stirrer*, pemanasan (suhu rendah), atau penyaringan. pH larutan diatur 7-8 dengan larutan NH_4OH atau NaOH bebas silika. Larutan dapat disimpan dalam botol plastik.

a. Asam Oksalat

Ditimbang 7,5 gram $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kemudian dilarutkan sampai 100 ml dengan air suling. Larutan dihomogenkan dan disimpan dalam botol plastik.

b. Larutan Stok Silika (1000 mgSiO_2/L)

Ditimbang 4,73 gram natrium metasilikat nonahidrat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) kemudian dilarutkan sampai 1000 mL dengan air suling. Larutan dihomogenkan dan disimpan dalam botol plastik.

c. Larutan Standar Silika (10 mgSiO_2/L)

Dipipet 10 mL larutan stok kemudian diencerkan hingga 1000 mL dengan air suling. Larutan dihomogenkan dan disimpan dalam botol plastik.

d. Larutan Kerja

Dipipet 0 mL; 5 mL; 10 mL; 20 mL; dan 50 mL larutan standar silika 10 mgSiO_2/L kemudian dimasukkan ke dalam labu takar 100 mL. Diencerkan dengan air suling hingga tanda tera kemudian dihomogenkan. Konsentrasi dari larutan tersebut adalah 0 mgSiO_2/L , 0,5 mgSiO_2/L , 1 mgSiO_2/L , 2 mgSiO_2/L , dan 5 mgSiO_2/L .

• **Langkah Kerja**

1. Pewarnaan
2. Dipipet 50 mL sampel yang sudah disaring.
3. Dimasukan ke dalam wadah plastik.
4. Ditambahkan 1 mL HCl (1:1) dan 2 mL amonium molibdat.
5. Diinversi sebanyak 6 kali kemudian didiamkan selama 5-10 menit.
6. Ditambahkan 2 mL asam oksalat kemudian dihomogenkan.

7. Serapan larutan diukur setelah 2 menit (setelah 15 menit warna tidak stabil) menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 410 nm.

E. Analisa Fluoride

- Alat dan Bahan
 1. Spektrofotometer, 570 nm, kuvet 1 cm
 2. Neraca analitik
 3. Dipipet 10 mL
 4. Labu ukur 50 mL; 500 mL; dan 1000 mL
 5. Labu semprot
 6. Air suling
 7. Natrium Fluorida (NaF) anhidrat
 8. Larutan Induk (stok) Fluorida 100 mgF⁻/L
 9. Dilarutkan 221 mg NaF anhidrat dengan air suling dalam labu takar 1000 mL, ditera dan dihomogenkan (1 mL=100 µg F⁻). Atau dipipet 10 mL larutan induk Fluorida 1000 mgF⁻/L yang tertelusur ke *Standard Reference Material* (SRM), dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL, ditambahkan air suling hingga tanda tera dan dihomogenkan.
 10. Larutan Baku Fluorida 10 mg F⁻/L
 11. Dipipet 100 mL larutan induk fluorida 100 mgF⁻/L dan dimasukkan ke dalam labu takar 1000 mL, ditambahkan air suling hingga tanda tera dan dihomogenkan.
 12. Larutan Kerja Fluorida
 13. Dipipet 0mL; 0,5mL; 1mL; 2mL; 3mL; dan 6mL larutan baku fluorida 10 mgF⁻/L dan dimasukkan masing–masing ke dalam labu ukur 50 mL. Ditambahkan air suling hingga tanda tera dan dihomogenkan. Konsentrasi fluorida menjadi 0,0 mgF⁻/L; 0,1mgF⁻/L; 0,2 mgF⁻/L; 0,4 mgF⁻/L; 0,6 mgF⁻/L; dan 1,2 mgF⁻/L.
 14. HCl pekat
 15. Zirkonil klorida oktahidrat (ZrOCl₂ 8 H₂O)

16. Ditimbang 133 mg $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, kemudian ditambahkan 25 mL air suling, ditambahkan 350 mL HCl pekat kemudian diencerkan sampai 500 mL.
17. SPADNS atau garam Natrium 2-(para sulfofenilazo) 1,8-dihidroksi-3,6-naftalen disulfonat = asam 4,5-dihidroksi-3-(parasulfofenilazo)-2,7-naftalen disulfonat
18. Ditimbang 958 mg SPADNS dan diencerkan dengan air suling sampai 500 mL.
19. Larutan Campuran SPADNS–Zirkonil
20. Dicampurkan larutan SPADNS–Zirkonil dengan perbandingan yang sama.
21. Larutan *Refference*
22. Dipipet 10 mL larutan SPADNS ke dalam labu ukur 100 mL ditepatkan hingga tanda batas dengan air suling. Diencerkan 7 mL HCl pekat dengan air suling hingga 10 mL dan dicampurkan dengan larutan SPADNS.
23. Larutan Natrium Arsenit
24. Dilarutkan 5 gram NaAsO_2 dan dilarutkan sampai 1000 mL dengan air suling.

- **Langkah Kerja**

1. Pengujian
2. Spektrofotometer dioptimalkan sesuai dengan instruksi kerja penggunaan alat.
3. Dipipet 50 mL larutan standar atau 50 mL sampel, kemudian ditambahkan 10 mL larutan SPADNS–Asam Zirkonil Klorida, dikocok hingga homogen.
4. Digunakan larutan *refference* untuk mengenolkan alat spektrofotometer kemudian dilanjutkan dengan pengukuran absorbansi standar.
5. Dibuat kurva hubungan antara konsentrasi fluorida (F^-) dengan absorbansi.
6. Apabila serapan sampel berada di luar serapan kurva kalibrasi standar, maka analisis diulangi dengan cara mengencerkan sampel.

LAMPIRAN C
HASIL PERHITUNGAN DAN PENGOLAHAN DATA

1. Hasil *Residual* dan Efisiensi *Removal* Fosfat dan Amonium Berdasarkan Variasi Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ dengan Presipitan $MgCl_2$

Tabel 1. *Residual* Fosfat Penelitian dan Permodelan

Rasio	pH	Fosfat Penelitian (mg/L)	Fosfat Permodelan (mg/L)
Rasio 1:1:1	8	2238,298	1280,220
Rasio 2:1:1	8	1774,468	28,215
Rasio 3:1:1	8	25,532	11,875
Rasio 1:1:1	9	2046,809	1208,495
Rasio 2:1:1	9	565,957	247,941
Rasio 3:1:1	9	4,255	1,672
Rasio 1:1:1	10	2259,574	3446,220
Rasio 2:1:1	10	1842,553	1482,380
Rasio 3:1:1	10	1587,234	1,435

Tabel 2. *Residual* Amonium Penelitian dan Permodelan

Rasio	pH	Amonium Penelitian (mg/L)	Amonium Permodelan (mg/L)
Rasio 1:1:1	8	218,75	434,79
Rasio 2:1:1	8	164,06	209,916
Rasio 3:1:1	8	70,31	206,568
Rasio 1:1:1	9	179,69	433,584
Rasio 2:1:1	9	164,06	251,586
Rasio 3:1:1	9	31,25	204,786
Rasio 1:1:1	10	23,44	857,538
Rasio 2:1:1	10	15,63	485,478
Rasio 3:1:1	10	7,81	204,894

Tabel 3. Efisiensi *Removal* Fosfat dengan Presipitan $MgCl_2$

Rasio	pH	Fosfat Awal (mg/L)	Fosfat Akhir (mg/L)	Efisiensi Removal (%)
Rasio 1:1:1	8	4263,83	2238,298	47,505
Rasio 2:1:1	8	4263,83	1774,468	58,383
Rasio 3:1:1	8	4263,83	25,532	99,401
Rasio 1:1:1	9	4263,83	2046,809	51,996
Rasio 2:1:1	9	4263,83	565,957	86,727
Rasio 3:1:1	9	4263,83	4,255	99,900
Rasio 1:1:1	10	4263,83	2259,574	47,006
Rasio 2:1:1	10	4263,83	1842,553	56,786
Rasio 3:1:1	10	4263,83	1587,234	62,774

Tabel 4. Efisiensi *Removal* Amonium dengan Presipitan $MgCl_2$

Rasio	pH	Amonium Awal (mg/L)	Amonium Akhir (mg/L)	Efisiensi Removal (%)
Rasio 1:1:1	8	859,375	218,750	74,545
Rasio 2:1:1	8	859,375	164,063	80,909
Rasio 3:1:1	8	859,375	70,313	91,818
Rasio 1:1:1	9	859,375	179,688	79,091
Rasio 2:1:1	9	859,375	164,063	80,909
Rasio 3:1:1	9	859,375	31,250	96,364
Rasio 1:1:1	10	859,375	23,438	97,273
Rasio 2:1:1	10	859,375	15,625	98,182
Rasio 3:1:1	10	859,375	7,813	99,091

2. Hasil *Residual* dan Efisiensi *Removal* Fosfat dan Amonium Berdasarkan Variasi Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ dengan Presipitan MgO

Tabel 5. *Residual* Fosfat Penelitian dan Permodelan

Rasio	pH	Fosfat Penelitian (mg/L)	Fosfat Permodelan (mg/L)
Rasio 1:1:1	8	2872,340	1280,220
Rasio 2:1:1	8	591,489	28,215
Rasio 3:1:1	8	642,553	11,875
Rasio 1:1:1	9	2634,043	1208,495
Rasio 2:1:1	9	446,809	247,941
Rasio 3:1:1	9	165,957	1,672
Rasio 1:1:1	10	3114,894	3446,220
Rasio 2:1:1	10	642,553	1482,380
Rasio 3:1:1	10	557,447	1,435

Tabel 6. *Residual* Amonium Penelitian dan Permodelan

Rasio	pH	Amonium Penelitian (mg/L)	Amonium Permodelan (mg/L)
Rasio 1:1:1	8	242,190	434,790
Rasio 2:1:1	8	210,910	209,916
Rasio 3:1:1	8	117,190	206,568
Rasio 1:1:1	9	171,880	433,584
Rasio 2:1:1	9	148,40	251,586
Rasio 3:1:1	9	62,510	204,786
Rasio 1:1:1	10	70,310	857,538
Rasio 2:1:1	10	54,690	485,478
Rasio 3:1:1	10	31,250	204,894

Tabel 7. Efisiensi *Removal* Fosfat dengan Presipitan MgO

Rasio	pH	Fosfat Awal (mg/L)	Fosfat Akhir (mg/L)	Efisiensi Removal (%)
Rasio 1:1:1	8	4263,830	2872,340	32,635
Rasio 2:1:1	8	4263,830	591,489	86,128
Rasio 3:1:1	8	4263,830	642,553	84,930
Rasio 1:1:1	9	4263,830	2634,043	38,224
Rasio 2:1:1	9	4263,830	446,809	89,521
Rasio 3:1:1	9	4263,830	165,957	96,108
Rasio 1:1:1	10	4263,830	3114,894	26,946
Rasio 2:1:1	10	4263,830	642,553	84,930
Rasio 3:1:1	10	4263,830	557,447	86,926

Tabel 8. Efisiensi *Removal* Amonium dengan Presipitan MgO

Rasio	pH	Amonium Awal (mg/L)	Amonium Akhir (mg/L)	Efisiensi Removal (%)
Rasio 1:1:1	8	859,375	242,188	71,818
Rasio 2:1:1	8	859,375	210,938	75,455
Rasio 3:1:1	8	859,375	117,188	86,364
Rasio 1:1:1	9	859,375	171,875	80,000
Rasio 2:1:1	9	859,375	148,438	82,727
Rasio 3:1:1	9	859,375	62,500	92,727
Rasio 1:1:1	10	859,375	70,313	91,818
Rasio 2:1:1	10	859,375	54,688	93,636
Rasio 3:1:1	10	859,375	31,250	96,364

3. Hasil *Residual* Kalsium, Fosfat dan Amonium Berdasarkan Variasi Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ dengan Presipitan $MgCl_2$

Tabel 9. Konsentrasi *Residual* Kalsium, Fosfat, dan amonium

Sampel	Konsentrasi Kalsium (mg/L)	Konsentrasi Fosfat (mg/L)	Konsentrasi Amonium (mg/L)
Rasio 1:0,1	5,230	68,085	281,250
Rasio 1:0,2	0,130	25,532	351,562
Rasio 1:0,3	0,130	12,766	437,500

4. Hasil *Residual* Silika, Fosfat dan Amonium Berdasarkan Variasi Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[Ca^{2+}]$ dengan Presipitan $MgCl_2$

Tabel 10. Konsentrasi *Residual* Kalsium, Fosfat, dan amonium

Sampel	Konsentrasi Kalsium (mg/L)	Konsentrasi Fosfat (mg/L)	Konsentrasi Amonium (mg/L)
Rasio 1:0,1	5,230	68,085	281,250
Rasio 1:0,2	0,130	25,532	351,562
Rasio 1:0,3	0,130	12,766	437,500

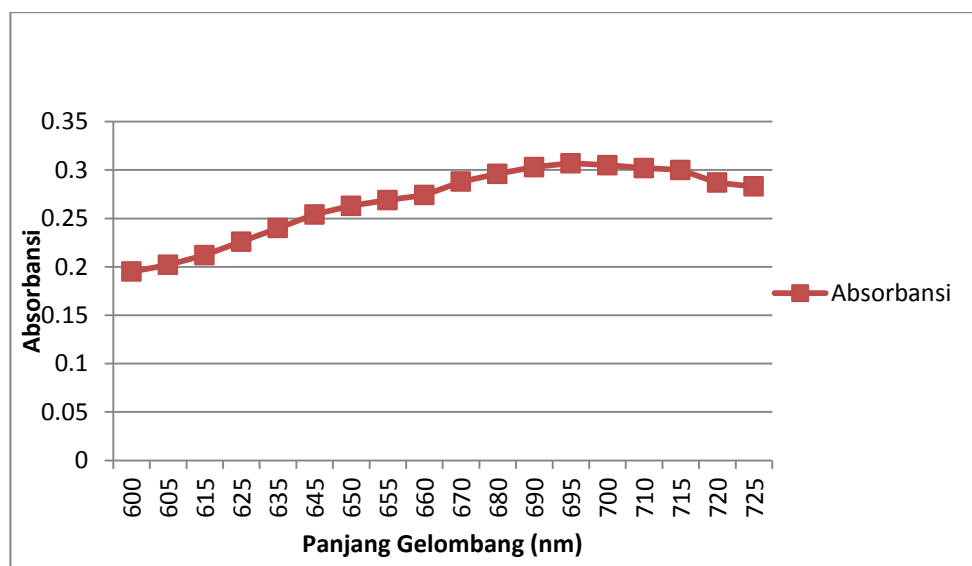
LAMPIRAN D

PENENTUAN PANJANG GELOMBANG DAN KURVA KALIBRASI

A. Panjang Gelombang Fosfat

Tabel 1. Panjang Gelombang Fosfat

Panjang Gelombang	absorbansi
600	0,195
605	0,202
615	0,212
625	0,226
635	0,24
645	0,254
650	0,263
655	0,269
660	0,274
670	0,288
680	0,296
690	0,303
695	0,307
700	0,305
710	0,302
715	0,3
720	0,287
725	0,283

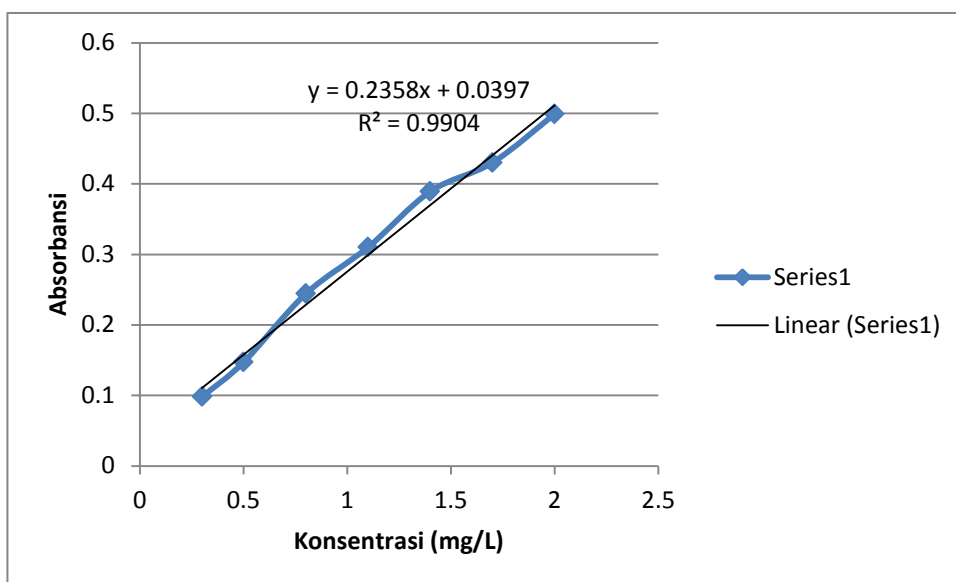


Gambar 1 Grafik Penentuan Panjang Gelombang kalibrasi Fosfat

B. Kalibrasi Fosfat

Tabel 2. Kalibrasi Fosfat

Larutan Standar (mg/L)	Absorbansi
0,3	0,098
0,5	0,147
0,8	0,244
1,1	0,31
1,4	0,389
1,7	0,43
2	0,499

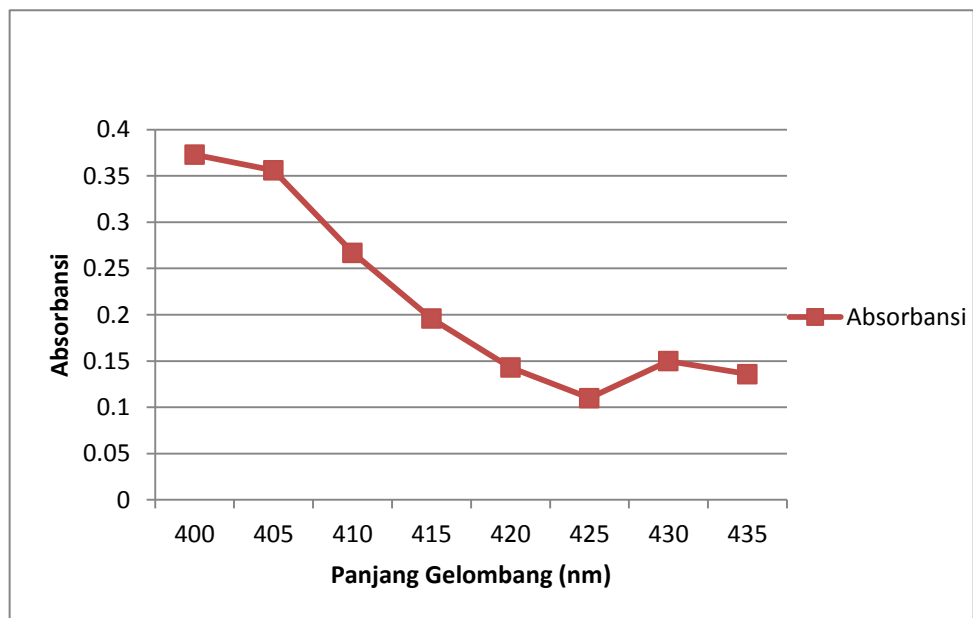


Gambar 2 Kurva kalibrasi Fosfat

C. Panjang Gelombang Amonium

Tabel 3. Panjang Gelombang Amonium

Panjang Gelombang	Absorbansi
400	0,373
405	0,356
410	0,267
415	0,196
420	0,143
425	0,11
430	0,15
435	0,136

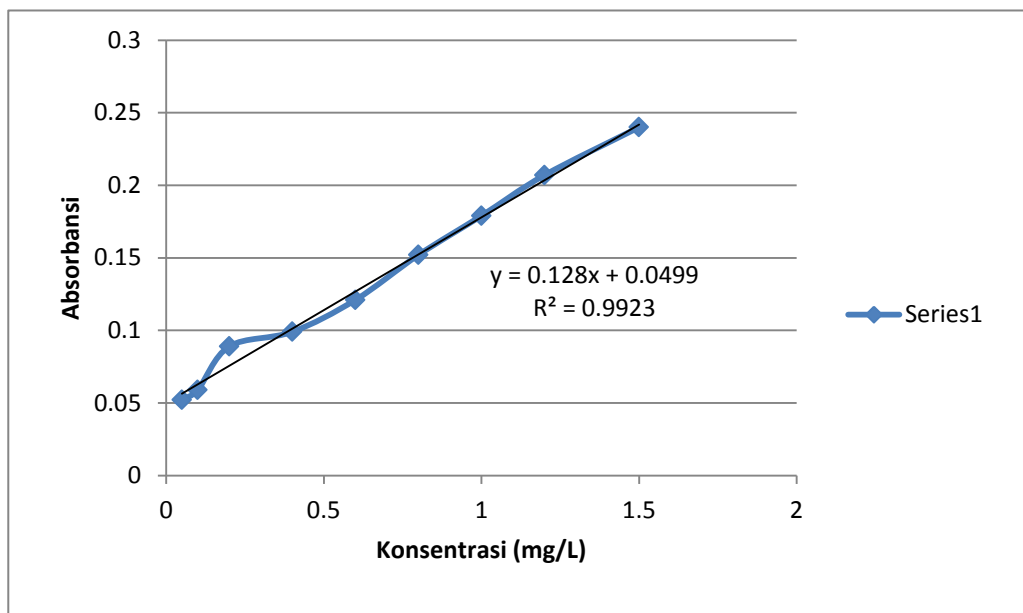


Gambar 3. Grafik Panjang Gelombang Amonium

D. Kalibrasi Amonium

Tabel 4. Kalibrasi Amonium

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
0,05	0,052
0,1	0,059
0,2	0,089
0,4	0,099
0,6	0,121
0,8	0,152
1	0,179
1,2	0,207
1,5	0,24

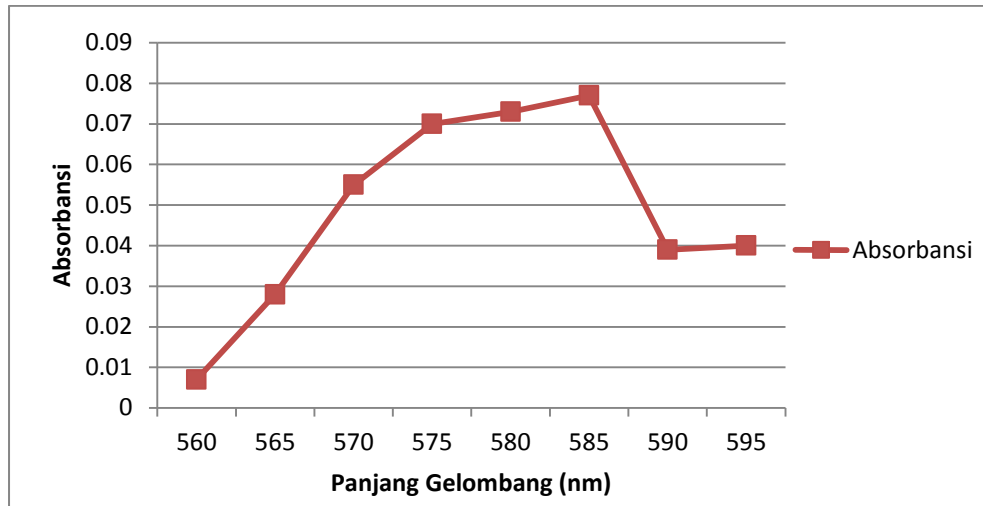


Gambar 4 Grafik Kalibrasi Amonium

E. Panjang Gelombang *Fluoride*

Tabel 5 Panjang Gelombang *Fluoride*

Panjang gelombang	Absorbansi
560	0,007
565	0,028
570	0,055
575	0,07
580	0,073
585	0,077
590	0,039
595	0,04

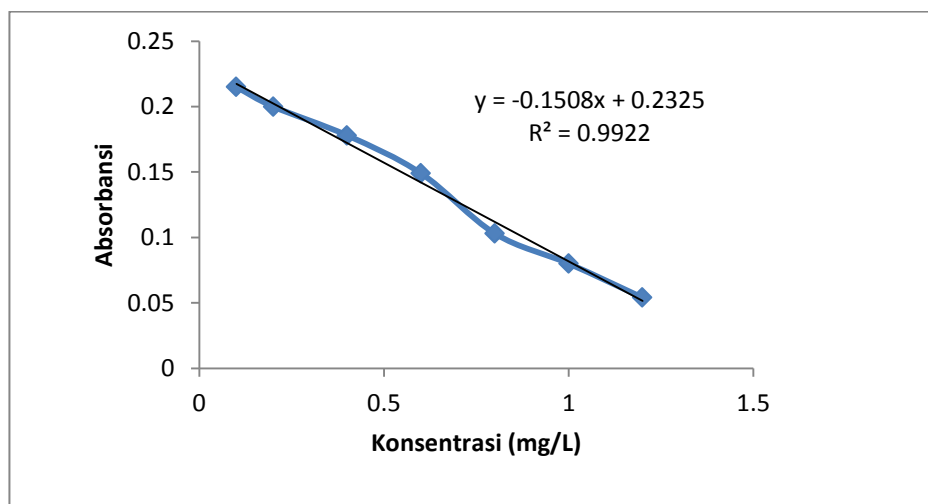


Gambar 5. Grafik Panjang Gelombang *Fluoride*

F. Kalibrasi *Fluoride*

Tabel 6. Kalibrasi *Fluoride*

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
0,1	0,215
0,2	0,2
0,4	0,178
0,6	0,149
0,8	0,103
1	0,08
1,2	0,054

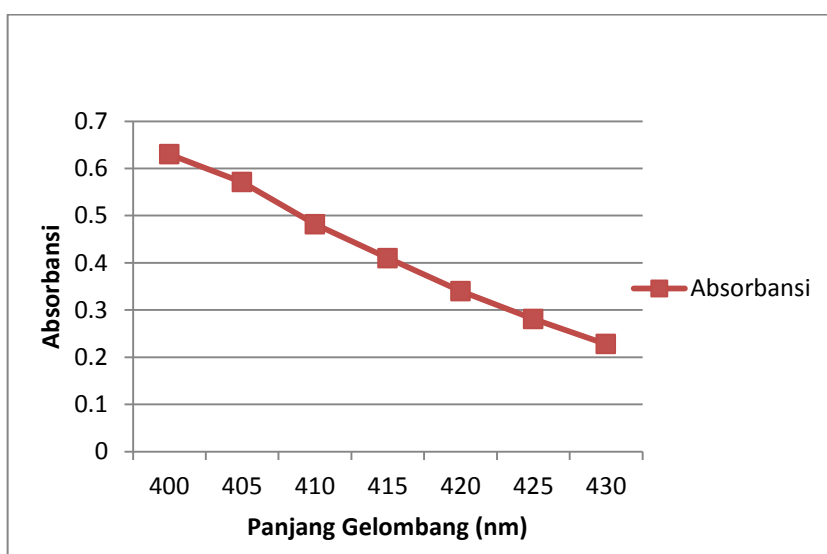


Gambar 6. Grafik Kalibrasi *Fluoride*

G. Panjang Gelombang Silika (SiO_2)

Tabel 7. Panjang Gelombang SiO_2

Panjang Gelombang	absorbansi
400	0,63
405	0,571
410	0,482
415	0,41
420	0,34
425	0,281
430	0,228

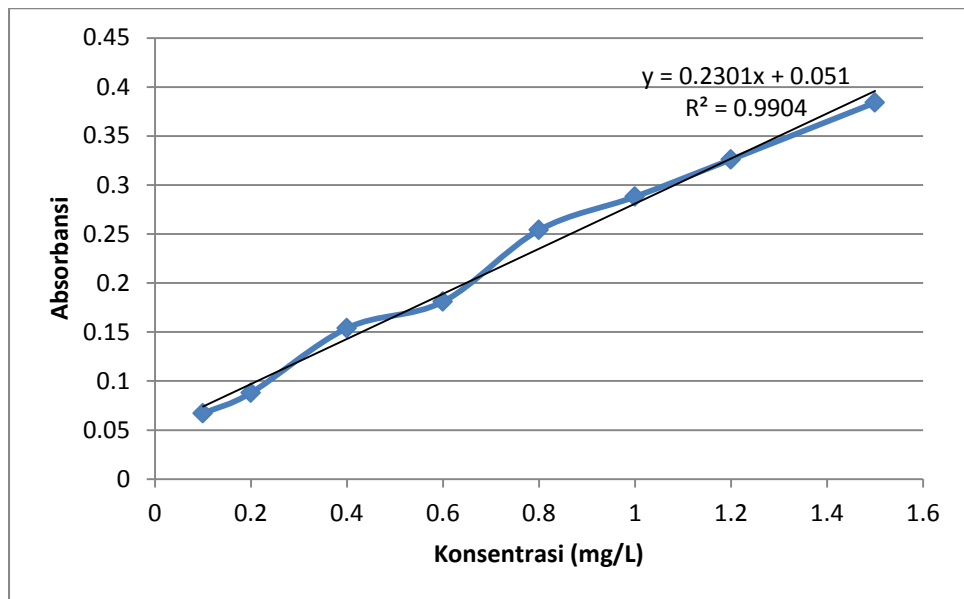


Gambar 7. Grafik Panjang Gelombang Silika

H. Kalibrasi Silika (SiO_2)

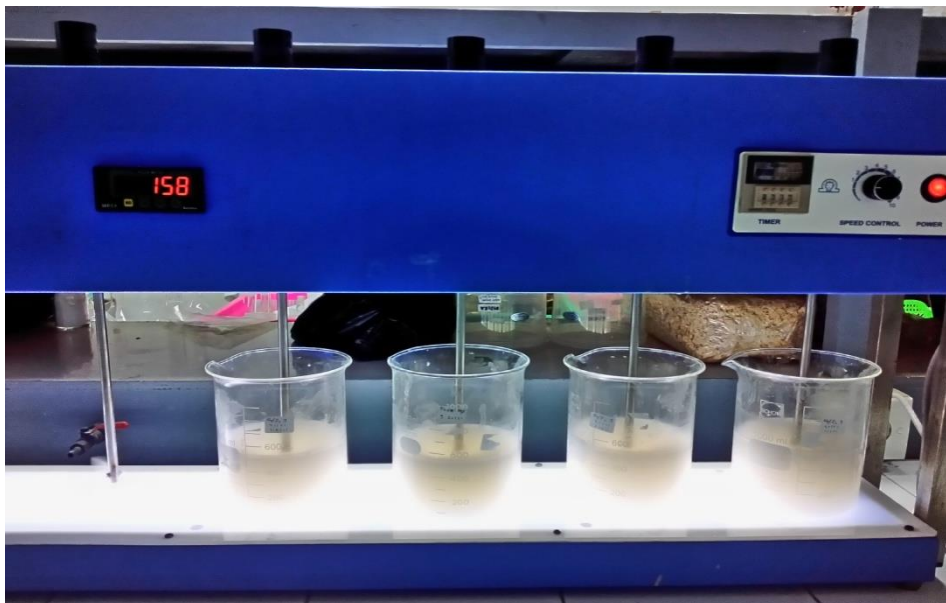
Tabel 8. Kalibrasi Silika (SiO_2)

Konsentrasi (mg/L)	absorbansi
0,1	0,067
0,2	0,088
0,4	0,154
0,6	0,181
0,8	0,254
1	0,288
1,2	0,326
1,5	0,384

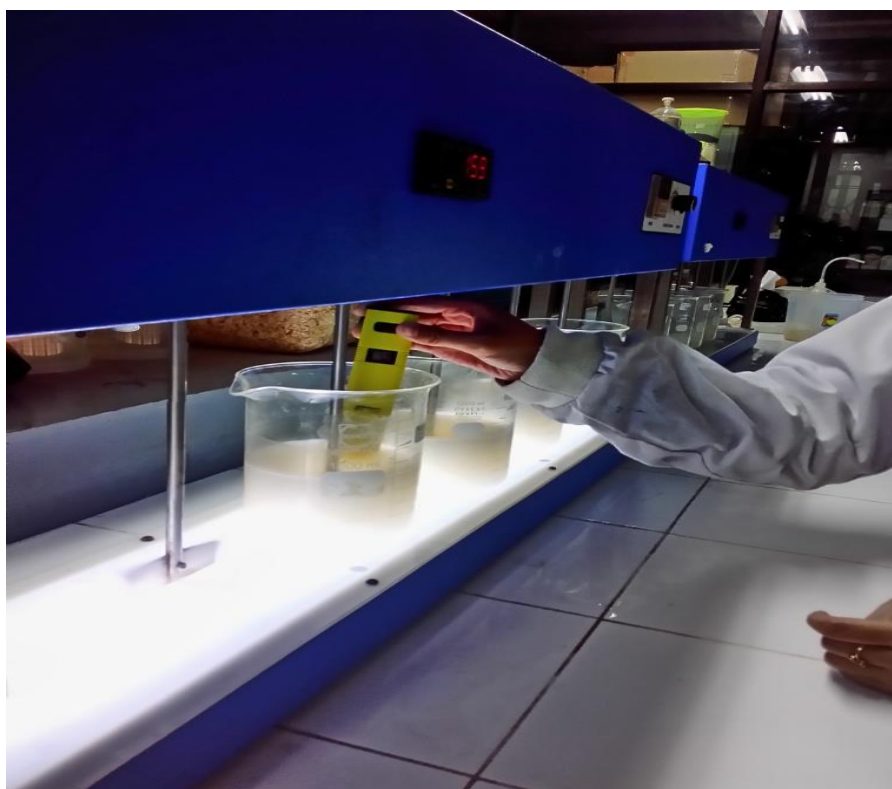


Gambar 8. Grafik Kalibrasi Silika

LAMPIRAN E
DOKUMENTASI PENELITIAN



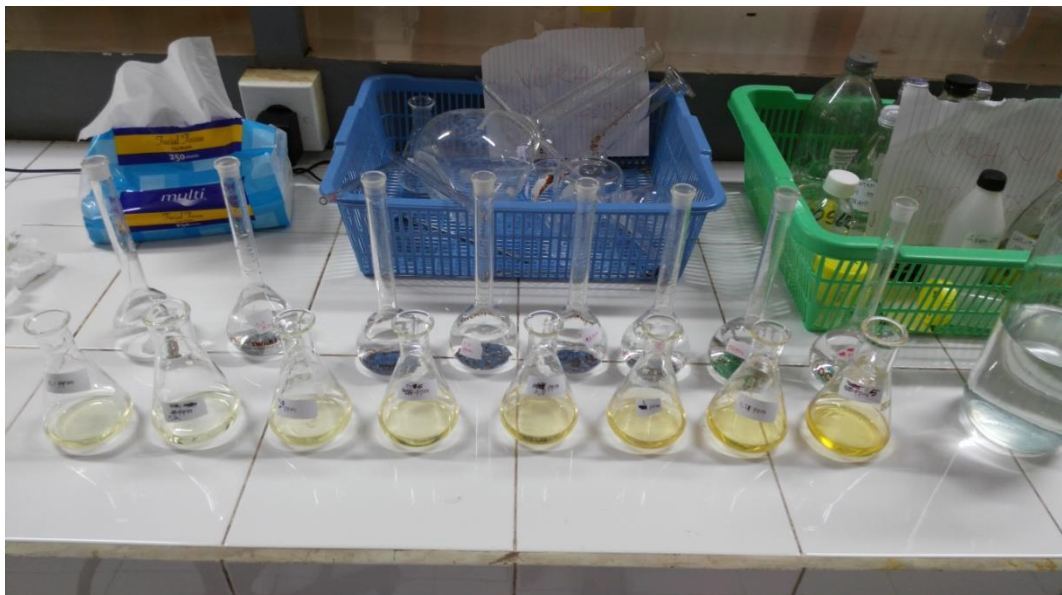
Gambar 9. Proses Pengolahan Presipitasi *Struvite* Menggunakan Jarrest



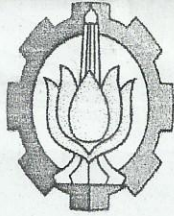
Gambar 10. Pengontrolan pH pada saat Pengadukan Jarrest



Gambar 11. Pengujian Fosfat untuk Kalibrasi Fosfat



Gambar 12. Pengujian Ammonium



BERITA ACARA UJIAN/SIDANG TESIS

Pada

Hari, Tanggal : Kamis, 05 Januari 2017
Jam : 08.00-10.00 WIB
Tempat : R. S3

telah dilaksanakan Ujian Tesis :

Judul : Pengaruh Kalsium dan Silika dalam Recovery Amonium dan Fosfat pada Limbah Cair PT. Petrokimia Gresik dengan Metode Presipitasi Struvite

Nama Mahasiswa : NURANI IKHLAS
Nrp. : 3315201002
Program Studi : S-2 Teknik Lingkungan ITS
Bidang Keahlian : Magister Teknik Lingkungan

Tanda Tangan : 

Dari hasil pengujian dinyatakan :

1. LULUS DENGAN PERBAIKAN MINOR *)
2. MENGULANG UJIAN LISAN
3. TIDAK LULUS

Saran-saran perbaikan:

1. Jelaskan hasil EDX dn. lebih jelas, apa sebab struvite tdk ada?

2. Apa sebabnya hasil silika tdk terdeteksi?

3. Sediakan gambar kristal pembundling pd. gambar EDX.

4. Buat saran presipitasi apa yg hrs dilakukan

5. Bolehkah ada pengaruh Ca & Si yg tdk baik utk produksi struvite.

6. A. Bahas & Reserminulasi & Sempurnakan 2 Saran

7. Catat belahang & sempurnakan wawancara pnyuan.

8. Alur kerja di tambahkan Reaksi? lain yg menyimpulkan terbutuhnya Presipitat

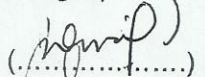
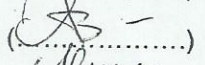
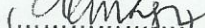
9. Tambahan pada 4.2.3 di sempurnakan

10. Perbaiki soal-soal Catatan

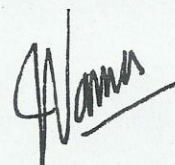
Tim Penguji :

Nama

(Tanda Tangan)

1. Prof. Yulinah T. 
2. Dr. Agus S. 
3. Dr. Ellina S. P. 

Pembimbing,



IDAA Warmadewanthi, ST, MT, Ph.D

Keterangan:

BIOGRAFI PENULIS



Penulis dilahirkan di Pati, pada tanggal 16 Oktober 1992 dan merupakan putri ketiga dari 3 bersaudara dengan seorang ayah yang bernama Teguh Sutriyono dan seorang ibu bernama Dyah Wanti Amikatsih. Penulis memulai pendidikan dengan menjalani pendidikan dasar di SDN Kedungsari 01 (1998-2002), dan melanjutkan ke MTS Salafiyah Kajen Margoyoso Pati (2002-2007), kemudian melanjutkan pendidikan Aliyah di MA Salafiyah Kajen Margoyoso Pati (2007-2010). Penulis terdaftar sebagai mahasiswa Strata 1 Jurusan Teknik Lingkungan Fakultas Teknik Universitas Diponegoro Semarang (2010-2014) melalui jalur Ujian Mandiri II. Tahun 2014 penulis menyelesaikan Tugas Akhir dengan judul "Penurunan COD Limbah Cair Tapioka dengan Teknologi Biofilm Menggunakan Media Biofilter Susunan Honeycomb Potongan Bambu dan Penambahan Effective Microorganism (EM-4)". Selama masa kuliah, penulis aktif dalam organisasi mahasiswa dalam Himpunan Mahasiswa Teknik Lingkungan dan Himpunan Mahasiswa Teknik. Selain itu, penulis juga aktif dalam Penelitian Hibah UNDIP dan mendapatkan dana hibah penelitian pada Tahun 2014. Pada tahun 2015, penulis melanjutkan kuliah Pascasarjana di Jurusan Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik Sipil dan Perencanaan, Institut Teknologi Sepuluh November (ITS). Bagi pembaca yang memiliki saran dan kritik dapat menghubungi penulis melalui email nurani.ikhlas@gmail.com.